

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-057104

(43)Date of publication of application : 01.03.1994

(51)Int.Cl.

C08L 65/00

C08G 61/12

C08L 41/00

(21)Application number : 05-145265

(71)Applicant : CIBA GEIGY AG

(22)Date of filing : 17.06.1993

(72)Inventor : VOGEL THOMAS
FINTER JUERGEN
BLEIER HARTMUT
BUJARD PATRICE DR

(30)Priority

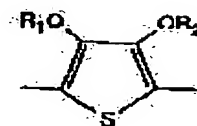
Priority number : 92 1906 Priority date : 17.06.1992 Priority country : CH

(54) THERMOPLASTIC CONDUCTIVE POLYMER FORMULATION AND ITS USE

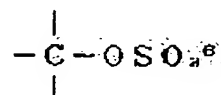
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a formulation having high conductivity and excellent plasticity which is suitable for electrodes and conductors by compounding a specified film-forming polyanion into a polythiophene in an oxidized polycationic form.

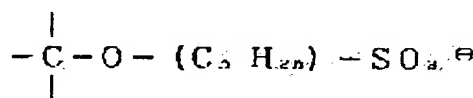
CONSTITUTION: This thermoplastic conductive polymer formulation is prepared by mixing (A) a polythiophene in an oxidized polycationic form containing the repeating unit expressed by formula I and (B) a film-forming polyanion containing sulfated alcohol groups expressed by formula II and/or sulfonatoalkylated alcohol groups expressed by formula III. In formula I, R1, R2 are each straight-chain or branched 1-18C alkyl, 2-18C alkoxyalkyl, 3-8C cycloalkyl, substd. or unsubstd. phenyl or benzyl, 1-6C alkylene or the like. In formula III, -(CnH2n)- is straight-chain or branched 2-12C alkylene which has 2 to 5 carbon atoms in the carbon chain and which is unsubstd. or substd. with 1-4C alkoxy.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-57104

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 65/00	L N Y	8215-4 J		
C 0 8 G 61/12	N L J	8215-4 J		
C 0 8 L 41/00	L J Z	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数75(全 29 頁)

(21)出願番号 特願平5-145265

(22)出願日 平成5年(1993)6月17日

(31)優先権主張番号 1906/92-8

(32)優先日 1992年6月17日

(33)優先権主張国 スイス(CH)

(71)出願人 390023146

チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト

CIBA-GEIGY AKTIENGESELLSCHAFT

スイス国 4002 バーゼル クリベックシュトラーセ 141

(72)発明者 トーマス フォーゲル

ドイツ連邦共和国 7800 フライブルク

マルヒシュトラーセ 5

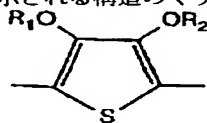
(74)代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性導電性重合体配合物及びその用途

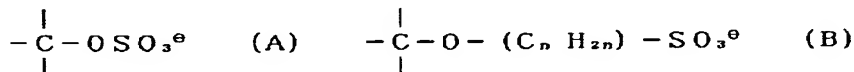
(57)【要約】

【構成】 配合物であって、a)式(1)：(式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立して、直鎖又は分岐のC₁—C₁₈アルキルなどで置換された、フェニル又はベンジルなど；あるいはR₁とR₂は、一緒になって、非置換若しくはC₁—C₆アルキルなどで置換された直鎖のC₁—C₆アルキレンである)で示される構造のくり返し



単位を含む酸化されたポリカチオン形態の少なくとも1個のポリチオフェン；及びb)式(A)で示される硫酸化されたアルコール基及び／又は式(B)で示されるスルホナトアルキル化されたアルコール基をくり返し構造単位に含む、フィルム形成性の少なくとも1個のポリアニオンからなることを特徴とする配合物。

【化85】



【効果】 上記配合物を含む成形品およびフィルムは高い導電率を有し、例えば、導電体、電極、電池の陰極、

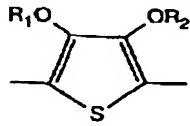
電磁遮蔽材料、センサ、帯電防止充填材料または導電性封止材料として使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 配合物であって、

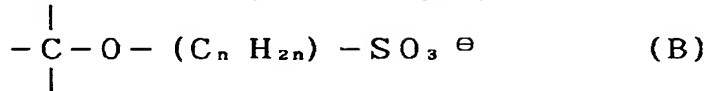
a) 式 (I) :

【化 1】



(I)

(式中、R₁ 及び R₂ は、それぞれ独立して、直鎖又は分岐の、C₁ - C₁₈ アルキル若しくは C₂ - C₁₈ アルコキシアルキル、C₃ - C₈ シクロアルキル、又は非置換であるか又は C₁ - C₆ アルキル、C₁ - C₆ アルコキシ若しくはハロゲンで置換された、フェニル又はベンジルであるか；あるいは R₁ と R₂ は、一緒になって、非置換であるか、又は C₁ - C₆ アルキル、C₁ - C₆ アルコキシ、ハロゲン、C₃ - C₈ シクロアルキル、フェ



(式中、基：- (C_n H_{2n}) - は炭素鎖中に炭素原子 2 ～ 5 個を含み、非置換又は C₁ - C₄ アルコキシ置換された、直鎖又は分岐の C₂ - C₁₂ アルキレンである) で示されるスルホナトアルキル化されたアルコール基をくり返し構造単位に含む、フィルム形成性の少なくとも 1 種のポリアニオンからなることを特徴とする配合物。

【請求項 2】 アルキルとして定義された R₁ 及び R₂ が、C₁ - C₁₂ アルキルである請求項 1 記載の配合物。

【請求項 3】 アルキルとしての R₁ 及び R₂ が、C₁ - C₈ アルキルである請求項 2 記載の配合物。

【請求項 4】 アルキルとしての R₁ 及び R₂ が、C₁ - C₄ アルキルである請求項 2 記載の配合物。

【請求項 5】 アルコキシアルキルとしての R₁ 及び R₂ が、C₁ - C₁₇ アルコキシメチル又は C₁ - C₁₆ アルコキシエチルである請求項 5 記載の配合物。

【請求項 6】 R₁ 及び R₂ が C₁ - C₁₂ アルコキシメチル又は C₁ - C₁₂ アルコキシエチルである請求項 5 記載の配合物。

【請求項 7】 R₁ 及び R₂ が C₁ - C₈ アルコキシメチル又は C₁ - C₇ アルコキシエチルである請求項 6 記載の配合物。

【請求項 8】 R₁ 及び R₂ が C₁ - C₄ アルコキシメチル又は C₁ - C₄ アルコキシエチルである請求項 6 記載の配合物。

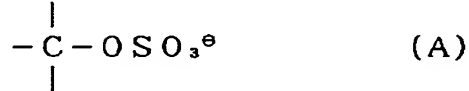
【請求項 9】 シクロアルキルとしての R₁ 及び R₂ が、C₃ - C₆ シクロアルキルである請求項 1 記載の配合物。

【請求項 10】 シクロアルキル、フェニル又はベンジルの置換基が、C₁ - C₄ アルキル、C₁ - C₄ アルコキシ、F、Cl 又は Br である請求項 1 記載の配合物。

ニル、ベンジル、C₁ - C₄ アルキルフェニル、C₁ - C₄ アルコキシフェニル、ハロフェニル、C₁ - C₄ アルキルベンジル、C₁ - C₄ アルコキシベンジル若しくはハロベンジルで置換された直鎖の C₁ - C₆ アルキレンである) で示されるくり返し構造単位を含む酸化されたポリカチオン形態の少なくとも 1 種のポリチオフェン；及び

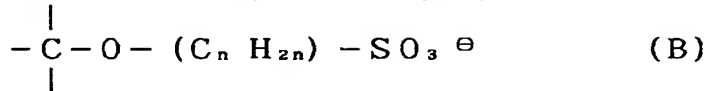
b) 式 (A) :

【化 2】



で示される硫酸化されたアルコール基及び／又は式 (B) :

【化 3】



【請求項 11】 アルキレンとして一緒の R₁ と R₂ が、C₁ - C₄ アルキレンである請求項 1 記載の配合物。

【請求項 12】 R₁ と R₂ が C₁ - C₂ アルキレンである請求項 11 記載の配合物。

【請求項 13】 アルキレンとしての R₁ と R₂ が、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン又はヘキシレンである請求項 11 記載の配合物。

【請求項 14】 アルキレンとしての R₁ と R₂ の置換基が、C₁ - C₆ アルキル、C₁ - C₆ アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル又はベンジルである請求項 1 記載の配合物。

【請求項 15】 R₁ 及び R₂ が直鎖若しくは分岐の C₁ - C₆ アルキルであるか、あるいは R₁ と R₂ が、一緒になって、非置換であるか又は C₁ - C₆ アルキル基若しくは C₁ - C₆ アルコキシ基の 1 個又は 2 個により置換された C₁ - C₄ アルキレンである請求項 1 記載の配合物。

【請求項 16】 R₁ 及び R₂ が直鎖又は分岐の C₁ - C₆ アルキルであるか、又は R₁ と R₂ が、一緒になって、C₁ - C₂ アルキレンである請求項 15 記載の配合物。

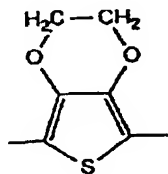
【請求項 17】 R₁ と R₂ が非置換であるか又は C₁ - C₆ アルキル若しくは C₁ - C₆ アルコキシにより置換された C₁ - C₂ アルキレンである請求項 16 記載の配合物。

【請求項 18】 R₁ と R₂ が式：-CHR_a-CHR_b- (式中、R_a 及び R_b は、それぞれ互いに独立して、H 又は C₁ - C₆ アルキルである) で示される基である請求項 17 記載の配合物。

【請求項19】 R_a及びR_bがH、メチル又はエチルである請求項18記載の配合物。

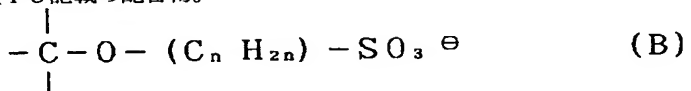
【請求項20】 式(I)の構造単位が式(1a)：

【化4】



(1a)

で示される基である請求項18記載の配合物。



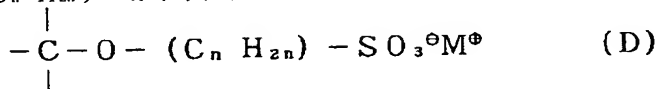
で示されるスルホナトアルキル化されたアルコール基を含む構造単位を好適には0.1~0.9を含む請求項1記載の配合物。

【請求項22】 構造単位0.1~0.6を含む請求項21記載の配合物。

【請求項23】 基： $-(C_n H_{2n})-$ が炭素鎖中に炭素原子3~5個を含む直鎖又は分岐のC₃~C₈アルキレンである請求項1記載の配合物。

【請求項24】 基： $-(C_n H_{2n})-$ が直鎖のC₃~C₅アルキレンである請求項23記載の配合物。

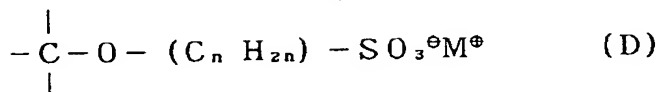
【請求項25】 基： $-(C_n H_{2n})-$ がトリメチレン



で示される塩形態のスルホナトアルキル化されたアルコール基を含む熱可塑性重合体が、DSCにより測定されたガラス転移温度-100~350℃を有し、M⁺がアルカリ金属カチオン又はアンモニウムカチオンである請求項1記載の配合物。

【請求項27】 熱可塑性重合体の重合度が5~1000である請求項1記載の配合物。

【請求項28】 熱可塑性重合体のアルコール基が完全に硫酸化及び/又はスルホナトアルキル化されている請求項1記載の配合物。



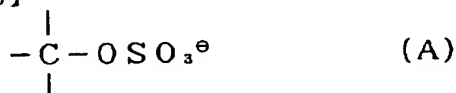
で示されるスルホナトアルキル化されたアルコール基に対する遊離アルコール基の割合が、50:1~1:50である請求項1記載の配合物。

【請求項30】 熱可塑性重合体が式(C)：

【化11】

【請求項21】 ポリチオフェンの構造単位あたり、式(A)：

【化5】



で示される硫酸化されたアルコール基及び/又は式

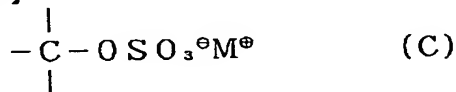
(B)：

10 【化6】

又はデトラメチレンである請求項23記載の配合物。

【請求項26】 式(C)：

【化7】

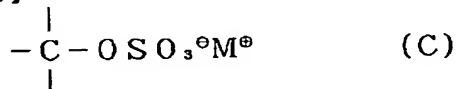


で示される塩形態の硫酸化されたアルコール基及び/又は式(D)：

【化8】

30 【請求項29】 熱可塑性重合体中の、式(C)：

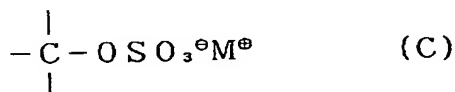
【化9】



で示される硫酸化されたアルコール基及び/又は式

(D)：

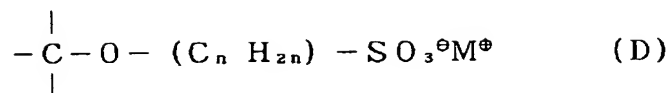
【化10】



で示される硫酸化されたアルコール基及び/又は式

(D)：

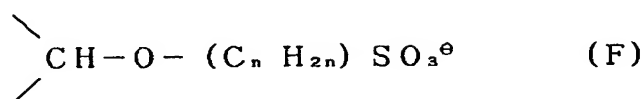
【化12】



で示されるスホナトアルキル化された構造単位5～100モル%を含み、残りの構造単位は相当するヒドロキシル化又は非ヒドロキシル化された構造単位である請求項1記載の配合物。

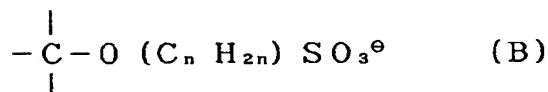
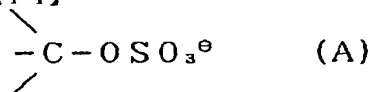
【請求項31】 硫酸化及び／又はスルホナトアルキル化されたアルコール基が、重合体骨格中に、第2級の基である式(E)又は(F)：

【化13】



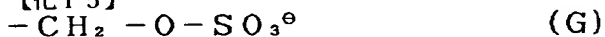
で示される基、又は第3級の基である式(A)又は(B)：

【化14】



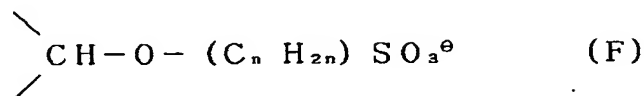
で示される基として存在するか；重合体の側鎖基中に、末端の第1級の基である式(G)又は(H)：

【化15】



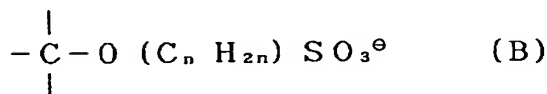
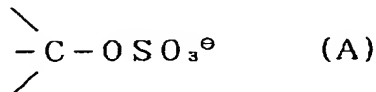
で示される基として存在するか；又は側鎖の中央に位置して、第2級の基である式(E)又は(F)：

【化16】



で示される基又は第3級の基である式(A)又は(B)：

【化17】

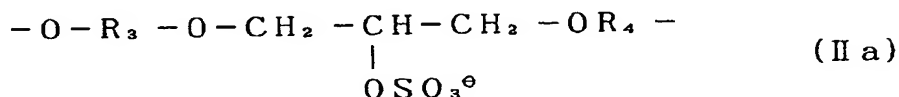
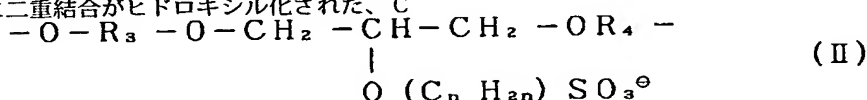


で示される基として存在する請求項1記載の配合物。

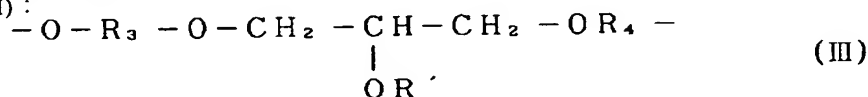
【請求項32】 熱可塑性重合体が、ヒドロキシル基を

有するモノマーから得られたポリエステル、ポリエステルアミド、ポリカーボナート及びポリイミド；ビニルエステルもしくはビニルエーテルのけん化された重合体；ヒドロキシ化されたポリジオレフィン及びオレフィン性モノマーとのそれらの共重合体；エステル部分にヒドロキシアルキル基を有する、ポリアクリレートもしくはポリメタクリレート；ヒドロキシアルキル基を有するポリシロキサン；還元されたポリケトンもしくはその共重合体；グリシジル化合物とジオールとのポリエーテル；ポリビニルフェノールもしくはビニルフェノールとオレフィン性モノマーとの共重合体；ならびにビニルアルコールの共重合体、ヒドロキシアルキルを含有するアクリレートもしくはメタクリレートの共重合体又はヒドロキシ化されたジオレフィンとエチレン性不飽和モノマーとの共重合体；からなる群から選択される異なるヒドロキシル基を含むポリマー又はその混合物から誘導される請求項1記載の配合物。

【請求項33】 硫酸化及び／又はスルホナトアルキル化された熱可塑性重合体が、平均して1個より多いエポキシ基を有するグリシジル化合物とジオールとの重付加物；アクリル酸ヒドロキシアルキルもしくはメタクリル酸ヒドロキシアルキルの単体重合体及び共重合体；二重結合がヒドロキシ化された、ブタジエン、イソプレン及びクロロプレンの単体重合体及び共重合体；水素化されたケトテトラカルボン酸のポリイミド；特にベンゾフェノンテトラカルボン酸；ヒドロキシアルキルポリシロキサン；ならびに二重結合がヒドロキシ化された、C



で示される同一又は異なる構造単位100～5モル%；及び(b)式(III)：



(上記式中、R₃及びR₄は、それぞれ互いに独立して、脂肪族又は芳香族ジオール基を有し、かつ2個のヒドロキシル基を欠く基であり；そしてR'はH、C₁—C₂₀アルキル、C₁—C₂₀アシル又はC₁—C₂₀炭化水素基でN-置換されたアミノカルボニルである)で示される同一又は異なる構造単位95～0モル%；を含む請求項1記載の配合物。

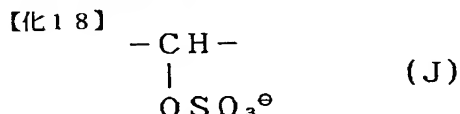
【請求項37】 式(III)のR'がHである請求項36記載の配合物。

4—C₁₂アルキレン—ジオール又はC₄—C₁₂アルキレン—ジアミンからのポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン及びポリイミド；よりなる群から選ばれる請求項32記載の配合物。

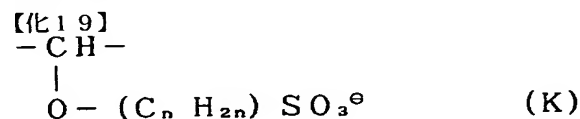
【請求項34】 熱可塑性重合体が硫酸化又はスルホナトアルキル化されているかのどちらかである請求項32記載の配合物。

【請求項35】 熱可塑性重合体が、(a)平均して1個より多いエポキシ基を有するグリシジル化合物と

(b)重合鎖中に式(J)：



で示される基及び／又は式(K)：



(式中、基：—C_nH_{2n}—は請求項1と同義である)で示される基を含むジオールとの、少なくとも部分的にスルホナトアルキル化された重付加物である請求項1記載の配合物。

【請求項36】 重付加物が、重付加物に基いて、

(a)式(II)及び／又は式(IIa)：

【化20】

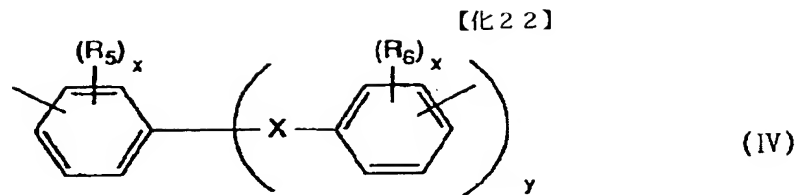
【化21】

【請求項38】 R₃及びR₄が同一の基である請求項36記載の配合物。

【請求項39】 脂肪族ジオール基を含む基としてのR₃及びR₄が、直鎖又は分岐の、C₂—C₁₂アルキレン、C₃—C₈シクロアルキレン、C₁—C₄アルキル—C₅—C₈シクロアルキレン、シクロヘキシルメチレン若しくはシクロヘキシルジメチレンである請求項36記載の配合物。

【請求項40】 R₃及びR₄が、それぞれ互いに独立

して、式 (IV) :

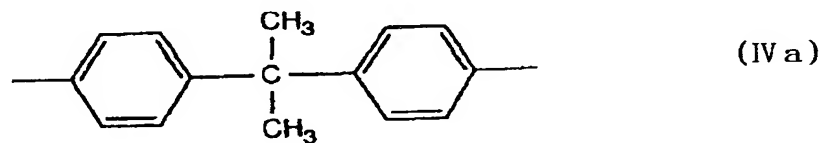


(式中、Xは直接結合、C₁ - C₄ アルキレン、C₂ - C₁₂ アルキリデン、C₅ - C₈ シクロアルキリデン、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-C 10 O₂-、-N (C₁ - C₄ アルキル) -又は-Si (C₁ H₃)₂ -であり；R₅ 及びR₆ は、それぞれ互いに独立して、H、ハロゲン、C₁ - C₄ アルキル又はC₁ - C₄ アルコキシであり；xは1又は2であり；そしてyは0又は1である) で示される基である請求項36記載の配合物。

【請求項41】 Xが直接結合、メチレン、エチレン、C₂ - C₆ アルキリデン、シクロヘキシリデン若しくはシクロペンチリデン又は-O-若しくは-S-である請求項40記載の配合物。

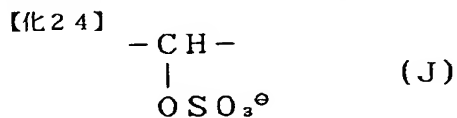
【請求項42】 R₅ 及びR₆ がH又はメチルであり、そしてyが1である請求項40記載の配合物。

【請求項43】 R₃ 及びR₄ が、式 (IVa) :
【化23】

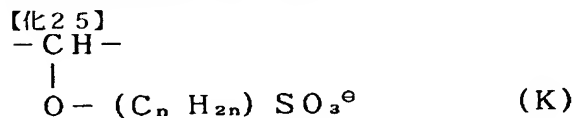


で示される基である請求項36記載の配合物。

【請求項44】 熱可塑性重合体が、式 (J) :



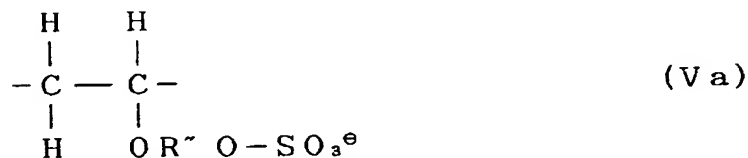
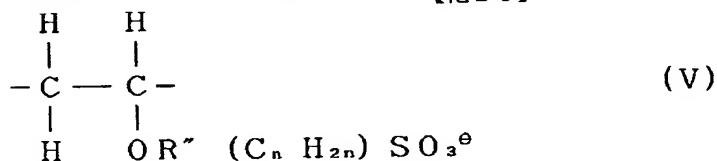
で示される基及び/若しくは式 (K) :



で示される基を含む、少なくとも部分的に硫酸化及び/若しくはスルホナトアルキル化されたポリビニルアルコール又は硫酸化及び/若しくはスルホナトアルキル化されたポリビニルアルコール共重合体である請求項1記載の配合物。

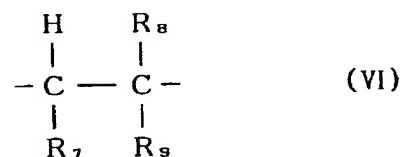
【請求項45】 熱可塑性重合体が硫酸化及び/若しくはスルホナトアルキル化されたポリビニルアルコール共重合体である請求項44記載の配合物。

30 【請求項46】 ポリビニルアルコール共重合体が、
(a) 式 (V) 及び/又は式 (Va) :
【化26】



で示される構造単位90~5モル%；及び(b) 式 (V) :

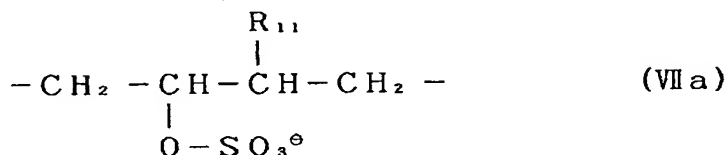
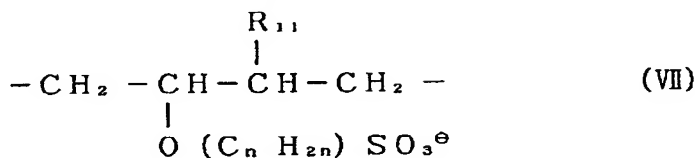
【化27】



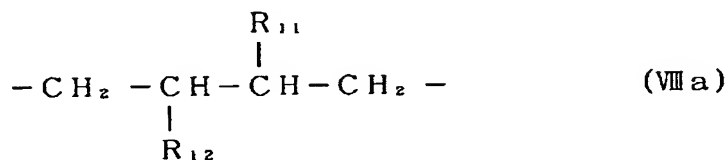
〔上記式中、 R_7 はH、 C_1-C_6 アルキル、 $-COO R_{10}$ 又は $-COO^-$ であり； R_8 はH、F、Cl、CN 又は C_1-C_6 アルキルであり；そして R_9 はH、OH、 $-R'' OH$ 、F、Cl、CN、 $R_{10}-O-$ 、 C_1-C_{12} アルキル、 $-COO^-$ 、 $-COOR_{10}$ 、 $-OCO-$ R_{10} 、メチルフェニル又はフェニル（ここで、 R_{10} は C_1-C_{18} アルキル、 C_5-C_7 シクロアルキル、(C_1-C_{12} アルキル) $-C_5-C_7$ シクロアルキル、フェニル、(C_1-C_{12} アルキル) フェニル、ベンジル又は (C_1-C_{12} アルキル) ベンジルであり；そして R'' は直鎖もしくは分岐の、 C_2-C_{18} アルキレン又は2~6 個のオキサアルキレン単位を有するポリ (C_2-C_6 オキサアルキレン) である〕で示される同一又は異なる構造単位95~10モル%；を含む請求項45記載の配合物。

【請求項47】 共重合体が式(V)及び/又は式(Va)の構造単位60~10モル%及び式(VI)の構造単位40~90モル%を含む請求項46記載の配合物。

【請求項48】 アルキレンとしての R'' が炭素原子2~12個を含み、そしてポリ(オキサアルキレン)としての R'' がアルキレン部分に炭素原子2~4個を含む2~4個のオキサアルキレン単位を含む請求項46記載の配合物。



で示される構造単位5~100モル%並びに式(VIII)及び/又は(VIIIa)：



(式中、 R_{11} は、それぞれ互いに独立して、H、OH又はClであり、そして基 $-(C_n H_{2n})-$ は請求項1と同義である)で示される構造単位0~95モル%を含む請求項52記載の配合物。

【請求項54】 式(VII)及び/又は(VIIa)の構造単

【請求項49】 R_7 がHであり、 R_8 がH、F、Cl、メチル又はエチルであり、そして R_9 がH、OH、F、Cl、CN、 C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、 $-COO-C_1-C_6$ アルキル、 $-OOC-C_1-C_6$ アルキル又はフェニルである請求項46記載の配合物。

【請求項50】 式(VI)において、 R_7 がHであり、 R_8 がH又はメチルであり、そして R_9 がH、OH、CN、メチル、 OCH_3 又は $-COOCH_3$ である請求項49記載の配合物。

【請求項51】 式(V)の構造単位20~60モル%、式 $-CH_2-CH_2-$ で示される構造単位50~40モル%及び式 $-CH_2-CH(OH)-$ で示される構造単位0~50モル%を含み、これらのモル百分率の合計が100%である請求項46記載の配合物。

【請求項52】 熱可塑性重合体が、部分的にヒドロキシル化された、ポリブタジエン、ポリクロロブレン又はポリイソブレンの、硫酸化及び/又はスルホナトアルキル化された重合体である請求項1記載の配合物。

【請求項53】 熱可塑性重合体が式(VII)及び/又は(VIIa)：

【化28】

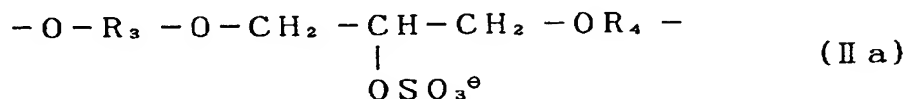
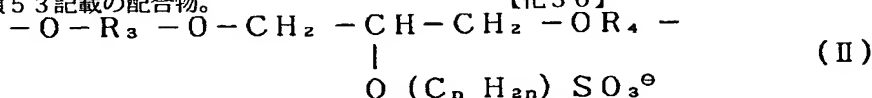
【化29】

位10~100モル%並びに式(VIII)及び/又は(VIIIa)の構造単位90~0モル%を含む請求項53記載の配合物。

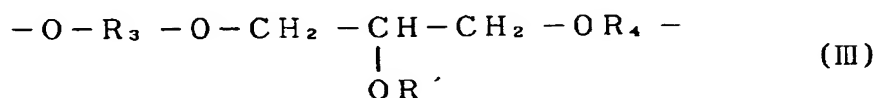
【請求項55】 式(VII)及び/又は(VIIa)の構造単位20~60モル%並びに式(VIII)及び/又は(VIII

a) の構造単位 80～40 モル% を含む請求項 54 記載の配合物。

【請求項 56】 R_{11} が H 又は Cl であり、そして R_{12} が H である請求項 53 記載の配合物。



で示される同一又は異なる構造単位 100～50 モル% 並びに式 (III) :



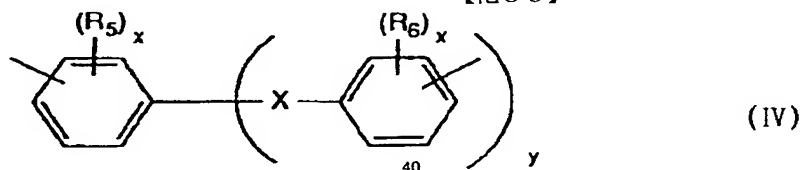
(上記式中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ互いに独立して、脂肪族又は芳香族ジオール基を含み、かつ 2 個のヒドロキシ基を欠くジオールの基であり、そして R' は H、 C_1-C_{20} アルキル、 C_1-C_{20} アシル又は C_1-C_{20} 炭化水素基で N-置換されたアミノカルボニルである) で示される同一又は異なる構造単位 0～50 モル% を含む請求項 1 記載の配合物。

【請求項 58】 重合体が式 (II) 及び/又は (IIa) の構造単位 60～100 モル% 並びに式 (III) の構造単位 40～0 モル% を含む請求項 57 記載の配合物。

【請求項 59】 重合体が式 (II) 及び/又は (IIa) の構造単位 60～90 モル% 並びに式 (III) の構造単位 40～10 モル% を含む請求項 57 記載の配合物。

【請求項 60】 R' が水素である請求項 57 記載の配合物。

【請求項 61】 酸化されたポリカチオン形態でかつ式 (I) :



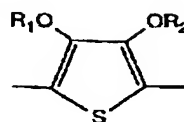
(式中、X は直接結合、 C_1-C_4 アルキレン、 C_2-C_{12} アルキリデン、 C_5-C_8 シクロアルキリデン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-N(C_1-C_4 \text{ アルキル})-$ 又は $-Si(CH_3)_2-$ であり； R_5 及び R_6 は、それぞれ互いに独立して、H、ハロゲン、 C_1-C_4 アルキル又は C_1-C_4 アルコキシであり；x は 1 又は 2 であり；そして y は 0 又は 1 である) で示される基である請求項 61 記載の配合物。

【請求項 57】 フィルム形成性熱可塑性重合体が、重付加物に基づいて、(a) 式 (II) 及び/又は (IIa) :

【化 30】

【化 31】

【化 32】



(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ互いに独立して、直鎖若しくは分岐の C_1-C_6 アルキルであるか、又は R_1 と R_2 は、一緒になって、メチレン若しくは基： $-CHRa-CHRb-$ (式中、 Ra 及び Rb は、それぞれ独立して、H、メチル又はエチルである) で示されるくり返し構造単位のチオフエンを含む請求項 57 記載の配合物。

【請求項 62】 Ra 及び Rb が、それぞれ互いに独立して、H である請求項 61 記載の配合物。

【請求項 63】 R_3 及び R_4 が、それぞれ互いに独立して、式 (IV) :

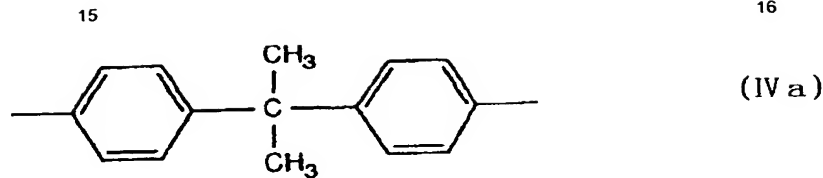
【化 33】

【請求項 64】 X が直接結合、メチレン、エチレン、 C_2-C_6 アルキリデン、シクロヘキシリデンもしくはシクロペンチリデン又は $-O-$ もしくは $-S-$ である請求項 63 記載の配合物。

【請求項 65】 R_5 及び R_6 が H 又はメチルであり、そして y が 1 である請求項 63 記載の配合物。

【請求項 66】 R_3 及び R_4 が、式 (IVa) :

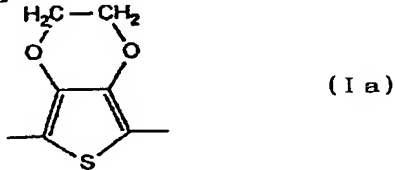
【化 34】



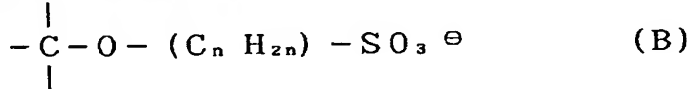
で示される基である請求項 6 3 記載の配合物。

【請求項 6 7】 ポリチオフェンの構造単位が式 (I a) :

【化 3 5】



で示される基に相当する請求項 6 1 記載の配合物。



(式中、基：- (C_n H_{2n}) - は、直鎖又は分岐の、炭素鎖中に炭素原子 2 ~ 5 個を含み、非置換又は C₁ - C₄ アルコキシで置換された C₂ - C₁₂ アルキレンである) で示されるスルホナトアルキル化されたアルコール基を含むフィルム形成性熱可塑性重合体の塩の少なくとも 1 種の存在下に、式 (I) のチオフェンを、電気化学的に重合し、次いで陽極から配合物をとり出すか；又は (b) 該塩及び不活性溶媒の存在下に式 (I) のチオフェンを酸化剤と反応させることを特徴とする方法。

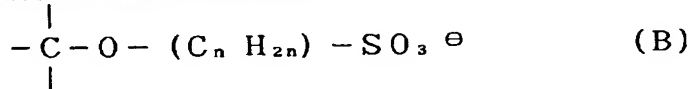
【請求項 6 9】 配合物であって、(a) 熱可塑性若しくは熱硬化性樹脂又は構造的に架橋された重合体、それに組込まれた (b) 請求項 1 の粉末配合物から得られた導電性微粒子充填剤からなることを特徴とする配合物。

【請求項 7 0】 成分 (a) に基づいて、成分 (b) の量が 0. 1 ~ 9 0 重量%である請求項 6 9 記載の配合物。

【請求項 7 1】 成分 (b) の量が 5 ~ 8 0 重量%である請求項 7 0 記載の配合物。

【請求項 7 2】 請求項 1 の粉末配合物からなる成形材料。

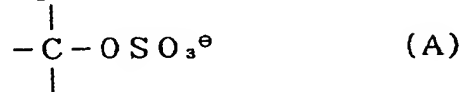
【請求項 7 3】 導電性の成形製品を製造するための請



【0005】 で示されるスルホナトアルキル化されたアルコール基を繰り返し構造単位に有する熱可塑性重合体の少なくとも 1 種のポリアニオンを含む配合物、該配合物の製造法、成形された導電性物品の製造におけるそれらの配合物の用途及び熱可塑性材料の充填材としての

【請求項 6 8】 請求項 1 の配合物の製造方法であって、(a) 水性有機溶液又は水性溶液中で、繰り返し構造単位に式 (A) :

【化 3 6】



で示される硫酸化されたアルコール基及び/又は式 (B) :

【化 3 7】

請求項 1 の配合物の用途。

【請求項 7 4】 静電防止処理された製品又は導電性の成形製品を製造するための請求項 6 9 の配合物の用途。

【請求項 7 5】 導電性の成形製品を製造するための請求項 7 2 の成形材料の用途。

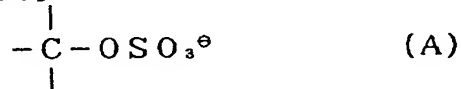
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、(a) 3, 4 位にアルコキシにより置換された酸化されたポリカチオン性ポリチオフェン、及び (b) 式 (A) :

【0002】

【化 3 8】



【0003】 で示される硫酸化されたアルコール基及び/又は基 (B) :

【0004】

【化 3 9】

微粒子導電性組成物の用途に関する。

【0006】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ポリカチオン性ポリヘテロ芳香族化合物の導電性の塩はヘテロ芳香族化合物の電気化学的重合により得られることは公

知である。一般的には薄膜形態で陽極に堆積する、ポリヘテロ芳香族化合物のそのような塩の機械的特性及びしばしば電気的特性は、多くの用途には不適當である。

【0007】西ドイツ特許出願 3,804,520号には、ヘキサフルオロホスファート又はトシラートのような低分子量アニオンでドーブされた3-アルコキシ-4-アルキルチオフェンの構造単位からなる自己支持性フィルムの形態での導電性重合体が開示されている。このフィルムは化学的に安定であり、耐熱性であるとされている。これらは低分子量アニオンでドーブされるときに予測されるように良好な電気的特性を持っている。考えられる欠点は熱可塑性を持たないフィルムの脆さである。

【0008】西ドイツ特許出願 3,804,523号には、3位がC₆-C₃₀アルコキシ基で置換され、ヘキサフルオロホスファート又はトシラートのような低分子量アニオンでドーブされ、そして特に被覆目的に適切なチオフェンの構造単位を含む可溶性導電性重合体が開示されている。

【0009】ヨーロッパ特許出願 0,339,340号には、3, 4位にアルキレンジオールで置換され、ヘキサフルオロホスファート又はトシラートのような低分子量アニオンでドーブされたチオフェンの構造単位からなる、プラスチック材料上の静電防止被覆の形態での導電性重合体が開示されている。電極に堆積したフィルムの機械的及び電気的特性については記述されていない。

【0010】ヨーロッパ特許出願 0,440,957号には、ヒドロキシ又はアルコキシ置換チオフェン類及びポリアクリル酸又はポリスチレンスルホン酸のような重合性のポリアニオンの構造単位に基づき、静電防止被覆材料として用いられる分散体の形態での導電性重合体が開示されている。

【0011】米国特許第 5,061,401号には、チオフェン及び硫酸化重合体のようなヘテロ芳香族の非置換又はアルキル置換の構造単位に基づくフィルム形態での導電性重合体が開示されている。これらの組成物は良好な導電特性及び可塑性特性を持っている。例えば、導電率は延伸により増大させることができる。非置換チオフェンで期待されるような比較的低い導電率は実施例5の組成物で測定されている。ヨーロッパ特許出願 0,446,172号には、これらの導電性重合体を含む成形製品及び充填材が開示されている。

【0012】驚くほど高い導電率及び優れた可塑性特性は、アルコキシ置換チオフェンを用い、硫酸化又はスルホナトアルキル化重合体の存在下に酸化的重合を行なうことにより、酸化されたポリアニオン性チオフェンを含む配合物により得ることのできる。今見出された。ポリピロール類及び非置換ポリチオフェン類を含む同様な組成物との比較又は低分子量アニオンを含むアルコキシ置換ポリチオフェン類と比較しても、導電率は驚くほど増大しており、期待した以上に高い。また、こ

の組成物は空気、湿気及び／又は熱（酸化抵抗）の作用に対する抵抗が大きく増大しており、従って導電率の基本的な損失がなく使用寿命が顕著に増大する。更に、機械的特性の安定性、例えば引張強度又は極限強度及び破断時の伸びが、実質的に増大している。延伸はガラス転移温度範囲ばかりでなく室温においても行なうことができる。延伸は100%を超えることができる。延伸により機械的特性の安定性及び導電率は基本導電率の約4倍又は5倍まで増大させることができる。この新規な組成物により、高い導電率及び適切な電気光学用途を持ち、かつ自己支持性で機械的に安定な半透明性の約1μmのフィルムを調製することができる。最も実質的な利点は、導電率をポリアニオンの選択及び延伸により制御することができ、異なる用途に合せることができることである。

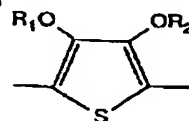
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、配合物であって、

a) 式 (I) :

【0014】

【化40】



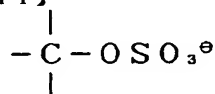
(I)

【0015】(式中、R₁ 及び R₂ は、それぞれ独立して、直鎖又は分岐の、C₁-C₁₈アルキル若しくはC₂-C₁₈アルコキシアルキル、C₃-C₈シクロアルキル、又は非置換であるか又はC₁-C₆アルキル、C₁-C₆アルコキシ若しくはハロゲンで置換された、フェニル又はベンジルであるか；あるいはR₁ と R₂ は、一緒になって、非置換であるか、又はC₁-C₆アルキル、C₁-C₆アルコキシ、ハロゲン、C₃-C₈シクロアルキル、フェニル、ベンジル、C₁-C₄アルキルフェニル、C₁-C₄アルコキシフェニル、ハロフェニル、C₁-C₄アルキルベンジル、C₁-C₄アルコキシベンジル若しくはハロベンジルで置換された直鎖のC₁-C₆アルキレンである)で示されるくり返し構造単位を含む酸化されたポリカチオン形態の少なくとも1種のポリチオフェン；及び

b) 式 (A) :

【0016】

【化41】

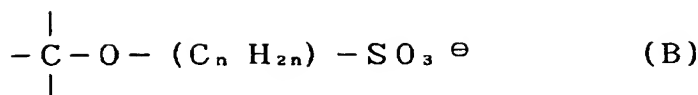


(A)

【0017】で示される硫酸化されたアルコール基及び／又は式 (B) :

【0018】

【化42】



【0019】(式中、基： $-(C_n H_{2n})-$ は炭素鎖中に炭素原子2～5個を含み、非置換又は C_1-C_4 アルコキシ置換された、直鎖又は分岐の C_2-C_{12} アルキレンである)で示されるスルホナトアルキル化されたアルコール基をくり返し構造単位に含む、フィルム形成性の少なくとも1種のポリアニオンからなることを特徴とする配合物に関する。

【0020】アルキルとして定義された R_1 及び R_2 は、好適には C_1-C_{12} アルキル、さらに特に C_1-C_8 アルキルそして最も好適には C_1-C_4 アルキルである。代表例は、メチル、エチル、並びにプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル及びオクタデシルの異性体類である。好適なアルキル基はメチル、エチル、*n*-、*iso*-及び*tert*-ブチル並びに*n*-ペンチル及び*n*-ヘキシルである。

【0021】アルコキシアルキルとしての R_1 及び R_2 は、好適には C_1-C_{17} アルコキシメチル及び C_1-C_{16} アルコキシエチル、さらに好適には C_1-C_{12} アルコキシメチル及び C_1-C_{12} アルコキシエチル、さらに特に C_1-C_8 アルコキシメチル及び C_1-C_7 アルコキシエチル、最も好適には C_1-C_4 アルコキシメチル及び C_1-C_4 アルコキシエチルである。好適な代表例はメトキシメチル、エトキシメチル、*n*-又はイソプロポキシメチル、*n*-、*iso*-又は*tert*-ブトキシメチル、メトキシメチル、エトキシメチル、*n*-、*iso*-又は*tert*-イソプロポキシエチル、*n*-、*iso*-及び*tert*-ブトキシエチルである。

【0022】シクロアルキルとしての R_1 及び R_2 は、好適には C_5-C_6 シクロアルキル、代表的にはシクロヘキシルである。

【0023】シクロアルキル、フェニル及びベンジルの置換基は、好適には C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 アルコキシ、F、Cl及びBrである。アルキル及びアルコキシの代表例は、好適にはメチル、エチル、メトキシ及びエトキシである。そのような置換基の代表例は、メチルシクロペンチル、メチルシクロヘキシル、メトキシシクロヘキシル、メチルペンチル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、メトキシフェニル、ジメトキシフェニル、シクロフェニル、メチルベンジル、ジメチルベンジル、エチルベンジル、メトキシベンジル、ジメトキシベンジル及びクロロベンジルである。

【0024】好適な実施態様において、 R_1 と R_2 は、一緒になって、アルキレン、好適には C_1-C_4 アルキ

レン、最も好適には C_1-C_2 アルキレンである。アルキレンの代表例は、メチレン、エチレン、1,2-又は1,3-プロピレン、ブチレン、ペンチレン及びヘキシレンである。

【0025】アルキレンとしての R_1 及び R_2 の好適な置換基は、 C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_6 アルコキシ、シクロヘキシル、フェニル又はベンジルであり、代表的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、シクロヘキシル、フェニル及びベンジルである。

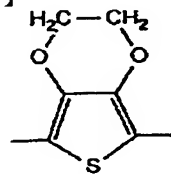
【0026】好適な下位の群において、 R_1 及び R_2 は直鎖又は分岐の C_1-C_6 アルキル、好適には C_1-C_4 アルキルであるか、あるいは R_1 と R_2 は、一緒になって、非置換又は C_1-C_6 アルキル基若しくは C_1-C_6 アルコキシ基の1個若しくは2個により置換された、 C_1-C_4 アルキレン、好適には C_1-C_2 アルキレンである。

【0027】好適な実施態様において、 R_1 と R_2 は、一緒になって、非置換又は C_1-C_6 アルキル基若しくは C_1-C_6 アルコキシ基の1個又は2個により置換された C_1-C_4 アルキレンである。

【0028】特に好適な実施態様において、 R_1 及び R_2 は式 $-CHRa-CHRb-$ (式中、 Ra 及び Rb は、それぞれ独立して、H又は C_1-C_6 アルキル、好適にはメチル又はエチルである)の基である。

【0029】さらに特に好適な実施態様において、式(I)の構造単位は式(Ia)：

【0030】
【化43】



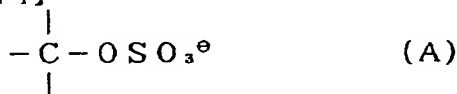
(Ia)

【0031】で示される基である。

【0032】この新規な配合物は、ポリチオフェンの構造単位あたり、好適には式(A)：

【0033】

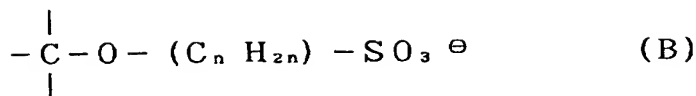
【化44】



で示される硫酸化されたアルコール基及び／又は式

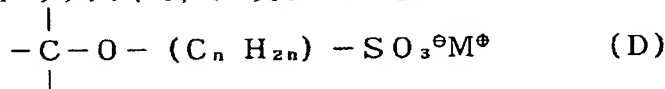
(B) :

【0034】



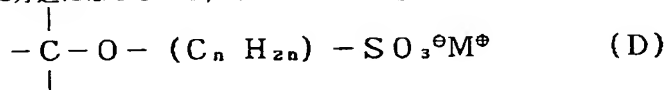
【0035】で示されるスルホナトアルキル化されたアルコール基を含む構造単位0.1~0.9、更に好適には0.1~0.6、最も好適には0.15~0.4を含む。

【0036】基： $-(C_n H_{2n})-$ は、好適には炭素鎖中に炭素原子3~5個を含む直鎖又は分岐の C_3-C_8 アルキレンであり、最も好適には直鎖の C_3-C_5 アルキレンである。そのようなアルキレン基の代表例は、エチレン、メチルエチレン、ジメチルエチレン、1,3-プロピレン、メチル-1,3-プロピレン、ジメチル-1,3-プロピレン、トリメチル-1,3-プロピレン、1,4-ブチレン、メチル-1,4-ブチレン、ジメチル-1,4-ブチレン、トリメチル-1,4-ブチレン、テトラメチル-1,4-ブチレン、1,3-又は



【0041】で示される塩形態でのスルホナトアルキル化されたアルコール基を含む、この新規配合物で用いられる熱可塑性重合体は、DSCにより測定されたガラス転移温度が好適には-100~350℃、最も好適には-50~250℃である。 M^+ はアルカリ金属カチオン又はアンモニウムカチオンであり、それらは重合体に関

【0042】この熱可塑性重合体の引張強度は、DIN 53455に従って測定され、好適には少なくとも5MPa、最も好適には少なくとも10MPaである。重合体の形式に従い、引張強度は1,000MPaまで、好ましくは500MPaまで、最も好適には300MPaまでである。重合度は、代表的には10,000まで、好適には10~5,000、特に好適には10~1,000



【0047】で示されるスルホナトアルキル化されたアルコール基に対する遊離アルコール基の割合は、代表的には50:1~1:50、好適には10:1~1:10である。

【0048】この新規な配合物の好適な実施態様において、熱可塑性重合体は式(C) :

【0049】

【化50】

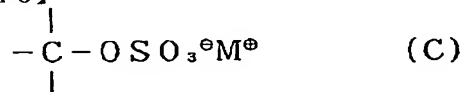
【化45】

1,5-ペンチレン及び1,3-,1,4-,1,5-又は1,6-ヘキシレンである。基： $-(C_n H_{2n})-$ は、好適にはトリメチレン又はテトラメチレンである。

10 【0037】式(C) :

【0038】

【化46】



【0039】で示される塩形態での硫酸化されたアルコール基及び/又は式(D) :

【0040】

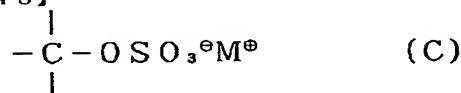
20 【化47】

であってよい。

【0043】熱可塑性重合体のアルコール基は、部分的又は完全に硫酸化及び/又はスルホアルキル化されている。熱可塑性重合体中で、式(C) :

【0044】

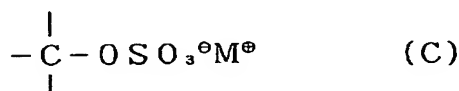
【化48】



【0045】で示される硫酸化されたアルコール基及び/又は式(D) :

【0046】

【化49】



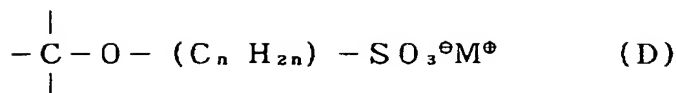
【0050】で示される硫酸化されたアルコール基及び/又は式(D) :

【0051】

50 【化51】

23

24

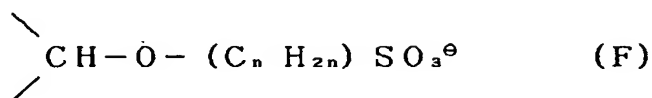
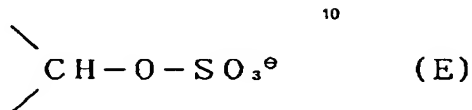


【0052】で示されるスホナトアルキル基の構造単位5～100モル%、好適には10～100%、最も好適には20～100%、さらにより好適には30～100%、さらに最も好適には30～90%を含み、残りの構造単位は相当するヒドロキシル化物又は非ヒドロキシル化物の構造単位である。

【0053】硫酸化及び／又はスルホナトアルキル化されたアルコール基は、重合体骨格中に、第2級の基である式(E)又は(F)：

【0054】

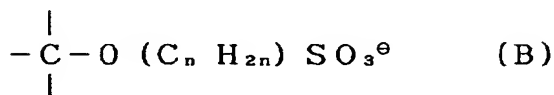
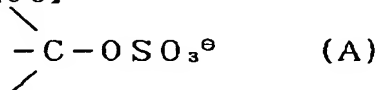
【化52】



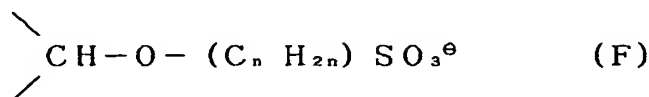
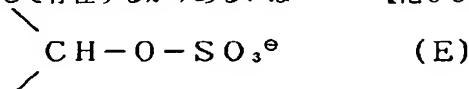
【0055】で示される基、又は第3級の基である式(A)又は(B)：

【0056】

【化53】



【0057】で示される基として存在するか；あるいは



【0061】で示される基又は第3級の基である式(A)又は(B)：

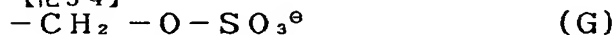
【0062】

【化56】

20 重合体の側鎖基中に、末端の第1級の基である、式(G)又は(H)：

【0058】

【化54】

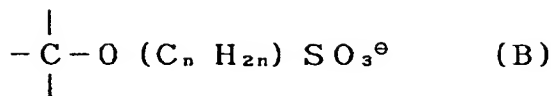
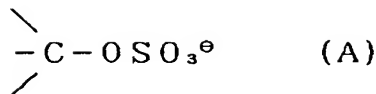


30 【0059】で示される基として存在するか；又は側鎖の中央に位置して、第2級の基である式(E)又は(F)：

【0060】

【化55】

25



【0063】で示される基として存在する。

【0064】熱可塑性重合体は、異なるヒドロキシル基を含む重合体又はその混合物、代表的にはヒドロキシル基を含む単量体から得られた、ポリエステル、ポリエステルアミド、ポリウレタン、ポリアミド、ポリカーボネート又はポリイミド；ビニルエステル又はビニルエーテルのけん化重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン又はクロロプレン及びオレフィン性モノマーとの共重合体のようなポリジオレフィンのヒドロキシル化物；エステル部分にヒドロキシルアルキル基を有するポリアクリレート又はポリメタクリレート；ヒドロキシルアルキル基を有するポリシロキサン；還元されたポリケトン又はその共重合体；グリシジル化合物とジオールとのポリエーテル；ポリビニルフェノール又はビニルフェノールとオレフィン性モノマーとの共重合体；あるいはビニルアルコール、ヒドロキシルアルキルを含有するアクリレートもしくはメタクリレート又はヒドロキシル化ジオレフィンと、アクリロニトリル、オレフィン、ジオレフィン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、スチレン、 α -メチルスチレン、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、ビニルエーテル又はビニルエステルなどのようなエチレン性不飽和モノマーとの共重合体；から誘導することができる。

【0065】硫酸化及び／又はスルホナトアルキル化された熱可塑性重合体は、平均して1個より多いエポキシ基を有するグリシジル化合物とジオールとの重付加物；アクリル酸ヒドロキシルアルキルもしくはメタクリル酸ヒドロキシルアルキルの単独重合体及び共重合体；二重結合が部分的又は完全にヒドロキシル化された、ブタジエン、イソプレン及びクロロプレンの単独重合体及び共重合体；水素化されたケトテトラカルボン酸、特にベンゾフェノンテトラカルボン酸のポリイミド；ヒドロキシルアルキルポリシロキサン；並びに二重結合がヒドロキシル化された C_4-C_{12} アルキレン-ジオール又は C_4-C_{12} アルキレン-ジアミンからの、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン及びポリイミド；よりなる群から選ばれる重合体から好適に誘導することができる。

【0066】熱可塑性重合体は、好適には硫酸化物又はスルホナトアルキル化物である。

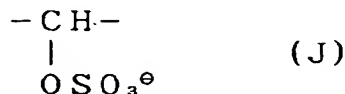
【0067】熱可塑性重合体は、好都合には(a)平均して1個より多いエポキシ基を有するグリシジル化合物

26

と(b)重合鎖中に式(J)：

【0068】

【化57】



【0069】で示される基及び／又は式(K)：

【0070】

【化58】

10 $-CH-$

|

$O-(C_n H_{2n})SO_3^-$

(K)

【0071】(式中、基： $-C_n H_{2n}-$ は好適な意味も含めて上記と同義である)で示される基を含むジオールとの、少なくとも部分的に硫酸化及び／又はスルホナトアルキル化された重付加物であることができる。

【0072】重付加物は、好適には分子中に平均して2個のエポキシ基を含む化合物から誘導される。

【0073】特に適切なグリシジル化合物は、ヘテロ原子(例えば硫黄、好適には酸素又は窒素)に結合した2個のグリシジル基、 β -メチルグリシジル基又は2, 3-エポキシシクロペンチル基を有するそれらである。代表例は好適にはビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル；脂肪族多価アルコール、代表的には1, 4-ブタンジオール又はポリプロピレングリコールのようなポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル；2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのような脂環式ポリオールのジグリシジルエーテル；レゾルシノール、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン(=ジオメタン)、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジプロモフェニル)プロパン、1, 3-ジ(p-ヒドロキシフェニル)エタンのような多価フェノールのジグリシジルエーテル；上記の二価アルコール又は二価フェノールのジ- (β -メチルグリシジル)エーテル；フタル酸、テレフタル酸、 Δ^4 -テトラヒドロフタル酸及びヘキサヒドロフタル酸のようなジカルボン酸のジグリシジルエステル；N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジルトルイジン、N, N-ジグリシジル-p-アミノフェニルメチルエーテル、N, N'-ジメチル-N, N'-ジグリシジルービス(p-アミノフェニル)メタンを含む第一級アミン及びアミド、2個のN-原子を有する複素環塩基のN, N-ジグリシジル誘導体及びジ第二ジアミド及びジアミンのN, N'-ジグリシジル誘導体；イソシアヌル酸N', N"-ジグリシジルーN-フェニル；N, N'-ジグリシジルエチレン尿素；N, N'-ジグリシジルー5, 5-ジメチルヒダントイン、N, N'-ジグリシジルー5-イソプロピルヒダントイン、N, N-メチレン-ビス(N', N'-ジグリシジルー5, 5-ジメチルヒダントイ

50

ン)、1,3-ビス(N-グリシジル-5,5-ジメチルヒダントイン)-2-ヒドロキシプロパン;N,N'-ジグリシジル-5,5-ジメチル-6-イソプロピル-5,6-ジヒドロウラシル、イソシアヌル酸トリグリシジルである。

【0074】グリシジル化合物と、脂肪族、脂環式又は芳香族ジオールとを反応させて、好適な重付加物を形成させることができ、この反応において、硫酸化及び/又はスルホナトアルキル化し得る第二級アルコールの基はグリシジル基において形成される。

【0075】また、グリシジル化合物と、第一級の脂肪族、脂環式又は芳香族モノアミン(例えばアニリン、トルイジン、C₁-C₁₂アルキルアミン、C₂-C₁₂ヒドロキシアルキルアミン)、脂肪族、脂環式又は芳香族ジカルボン酸(例えばマレイン酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、コハク酸、ドデシルコハク酸、フタル酸、テレフタル酸、Δ₄-テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸、3,6-エンドメチレン-Δ₄-テトラヒドロフタル酸、4-メチル-3,6-エンドメチレン-Δ₄-テトラヒドロフタル酸)、あるいは脂肪族、脂環式、複素環式又は芳香族ジ-第二級アミン若しくはジ-第二級カルボン酸アミド〔例えば、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチルプ

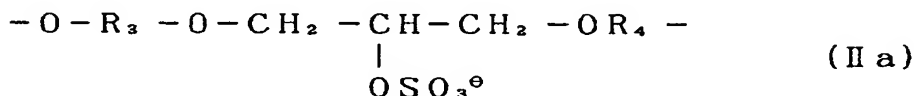
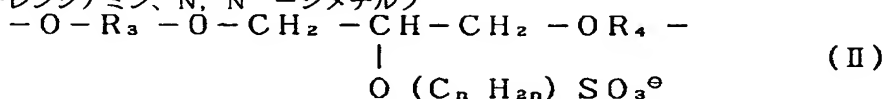
10

ロピレン-1,3-ジアミン、N,N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジシクロヘキシルヘキサメチレンジアミン、N,N',N"-トリメチルジエチレントリアミン、N,N'-ジエチルプロピレン-1,3-ジアミン、N-メチル-3,5,5-トリメチル-3-(メチルアミノメチル)シクロヘキシルアミン、N,N'-ジメチル化若しくは-ジエチル化された芳香族ジアミン、例えばm-若しくはp-フェニレンジアミン、ビス(4-アミノフェニル)-メタン若しくはビス(4-アミノフェニル)-スルホン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、N,N'-ジメチル-m-キシレンジアミン、並びにエチレン尿素、5,5-ジメチルヒダントイン、5-イソプロピルヒダントイン、N,N'-メチレン-ビス-5,5-ジメチルヒダントイン、1,3-ビス(5,5-ジメチル)-2-ヒドロキシプロパン及び5,5-ジメチル-6-イソプロピル-5,6-ジヒドロウラシル〕とを反応させる重付加により、線状重付加物を形成させることができる。

【0076】好適なこの新規な配合物は、この重付加物が、重付加物に基いて、(a)式(II)及び/又は式(IIa):

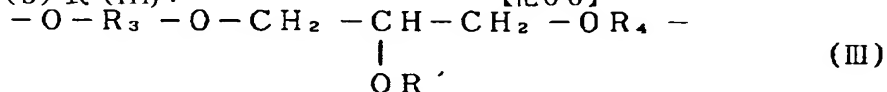
【0077】

【化59】



【0078】で示される同一又は異なる構造単位100

~5モル%;及び(b)式(III):



【0080】(上記式中、R₃及びR₄は、それぞれ互いに独立して、脂肪族又は芳香族ジオール基を有し、かつ2個のヒドロキシル基を欠く基であり;そしてR'はH、C₁-C₂₀アルキル、C₁-C₂₀アシル又はC₁-C₂₀炭化水素基によりN-置換されたアミノカルボニルである)で示される同一又は異なる構造単位95~0モル%;を含む配合物である。

【0081】C₁-C₂₀アルキルとしてのR'は直鎖又は分岐のそれであってよい。アシルとしてのR'は、C₁-C₂₀アルキル-CO-、C₅-C₈シクロアルキル-CO-、C₁-C₁₅アルキル-C₅-C₈シクロアルキル-CO-、C₅-C₈シクロアルキル-CH₂-C

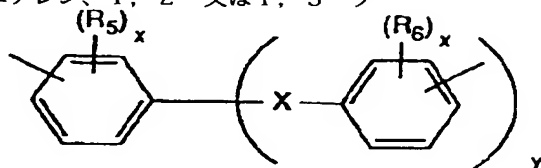
40

O-、C₁-C₁₄アルキル-C₅-C₈シクロアルキル-CH₂-CO-、フェニル-CO-、ベンジル-CO-、C₁-C₁₄アルキルフェニル-CO-又はベンジル-CO-であってよい。アミノカルボニル基の炭化水素部分は、代表的にはC₁-C₂₀アルキル、C₅-C₈シクロアルキル、C₁-C₁₅アルキル-C₅-C₈シクロアルキル、C₅-C₈シクロアルキル-CH₂-、C₁-C₁₄アルキル-C₅-C₈シクロアルキル-CH₂-、フェニル、ベンジル、C₁-C₁₄アルキルフェニル又はC₁-C₁₄アルキルベンジルであってよい。R'は好適にはH、C₁-C₆アシル又はC₁-C₄アルキルである。最も好適には、R'はHである。

50

【0082】重付加物は、好適には式 (II) 及び/又は (IIa) の構造単位 100~20モル%、最も好適には 100~30モル%及び好適には式 (III) の構造単位 0~8010モル%、最も好適には 0~70モル%を含む。最も好適には、重付加物は、式 (II) 及び/又は (IIa) の構造単位 90~60モル%及び式 (III) の構造単位 10~40モル%を含む。

【0083】本発明の好適な実施態様において、 R_3 及び R_4 は同一の基である。脂肪族ジオール基を含む基としての R_3 及び R_4 は、好適には 2~12個、さらに好適には 2~8個の炭素原子を含む。ヒドロキシル基は、開鎖状の基又は脂環式の基に結合していてもよい。適切な脂肪族基は、代表的には直鎖又は分岐の、 $C_2 - C_{12}$ アルキレン、 $C_3 - C_8$ シクロアルキレン、 $C_1 - C_4$ アルキル- $C_5 - C_8$ シクロアルキレン、シクロヘキシルメチレン又はシクロヘキシルジメチレンである。そのような基の代表例はエチレン、1, 2-又は 1, 3-ブ



(IV)

【0086】(式中、Xは直接結合、 $C_1 - C_4$ アルキレン、 $C_2 - C_{12}$ アルキリデン、 $C_5 - C_8$ シクロアルキリデン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-N(C_1 - C_4 \text{ アルキル})-$ 又は $-Si(CH_3)_2-$ であり； R_5 及び R_6 は、それぞれ互いに独立して、H、ハロゲン、 $C_1 - C_4$ アルキル又は $C_1 - C_4$ アルコキシであり；xは1又は2であり；そしてyは0又は1である) で示される基である。

ロピレン、1, 2-、1, 3-又は 1, 4-ブチレン、1, 2-、1, 3-、1, 4-又は 1, 5-ペンチレン、1, 2-、1, 3-、1, 4-、1, 5-又は 1, 6-ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、1, 3-シクロペンチレン、1, 3-又は 1, 4-シクロヘキシレン、2-メチル-1, 4-シクロヘキシレン及びシクロヘキシル-1, 4-ジメチレンである。

【0084】重付加物に用いられるジオールの芳香族ジオール基は、好適にはフェノール性の基である。フェノール性の基を含むジオール基は、好適には 6~30個、最も好適には 6~20個の炭素原子を含む。新規な配合物の好適な実施態様において、 R_3 及び R_4 は、それぞれ互いに独立して、式 (IV) :

【0085】

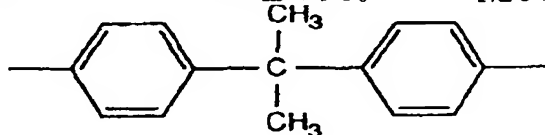
【化61】

【0087】Xは、好適には直接結合、メチレン、エチレン、 $C_2 - C_6$ アルキリデン、シクロヘキシリデン若しくはシクロペンチリデン又は $-O-$ 若しくは $-S-$ である。 R_5 及び R_6 は、好適にはH又はメチルであり、そしてyは好適には1である。

【0088】好適には、 R_3 及び R_4 は、式 (IVa) :

【0089】

【化62】



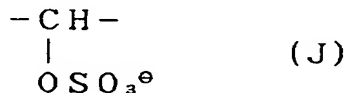
(IVa)

【0090】で示される基である。

【0091】新規な配合物の別の好適な実施態様において、熱可塑性重合体は、式 (J) :

【0092】

【化63】



(J)

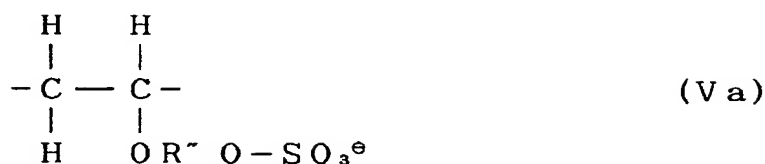
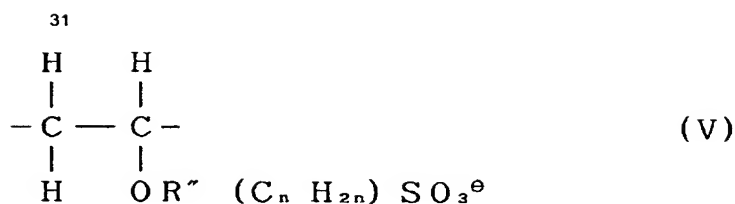
【0093】で示される基及び/若しくは式 (K) :

【0094】

【化64】



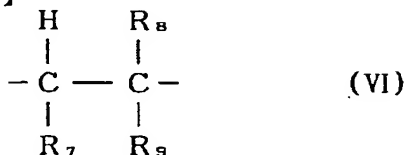
(K)



【0098】で示される構造単位90～5モル%；及び
(b) 式 (VI)：

【0099】

【化66】



【0100】〔式中、 R_7 はH、 C_1 — C_6 アルキル、 $-\text{COOR}_{10}$ 又は $-\text{COO}^-$ であり； R_8 はH、F、Cl、CN又は C_1 — C_6 アルキルであり； R_9 はH、OH、 $-\text{R}^{\sim}\text{OH}$ 、F、Cl、CN、 $\text{R}_{10}-\text{O}-$ 、 C_1 — C_{12} アルキル、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{COOR}_{10}$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 R_{10} 、メチルフェニル又はフェニル（ここで、 R_{10} は C_1 — C_{18} アルキル、 C_5 — C_7 シクロアルキル、(C_1 — C_{12} アルキル)— C_5 — C_7 シクロアルキル、フェニル、(C_1 — C_{12} アルキル) フェニル、ベンジル又は(C_1 — C_{12} アルキル) ベンジルであり；そして R^{\sim} は直鎖もしくは分岐鎖の C_2 — C_{18} アルキレン又は2～6個のオキサアルキレン単位を有するポリ(C_2 — C_6 オキサアルキレン)である)であり；そして基： $-(\text{C}_n \text{H}_{2n})-$ は上記に示した好適な意味を有する〕で示される同一又は異なる構造単位95～10モル%；を含むポリビニルアルコール共重合体を含むそれらである。

【0101】この配合物は、好適には式(V)又は式(Va)の構造単位60～10モル%、最も好適には60～20モル%及び式(VI)の構造単位40～90モル%、好適には40～80モル%を含む。

【0102】アルキレンとしての R^{\sim} は、好適には炭素原子2～12個、更に好適には2～8個、最も好適には2～6個を含む。代表例はエチレン並びにプロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、テトラデシレン、ヘキサデシレン及びオクタデシレンの異性体類である。好適な意味はエチレン、1, 2-及び1, 3-プロピレン、1, 2-、1, 3-及び1,

4-ブチレン、1, 2-、1, 3-、1, 4-及び1, 5-ペンチレン並びに1, 2-、1, 3-、1, 4-、1, 5-及び1, 6-ヘキシレンである。

【0103】ポリ(オキサアルキレン)としての R^{\sim} は、好適には2～4個のオキサアルキレン単位を含み、そしてアルキレン部分に好適には炭素原子2～4個、最も好適には2又は3個を含む。

20 【0104】 R_7 は好適にはHである。アルキルとしての R_7 は、好適にはメチル又はエチルである。 R_7 により表される $-\text{COOR}_{10}$ において、 R_{10} は好適には C_1 — C_{12} アルキル、最も好適には C_1 — C_6 アルキルである。

【0105】アルキルとしての R_8 は、好適には C_1 — C_4 アルキルであり、代表的にはメチル、エチル、 n -プロピル及び n -ブチルである。 R_8 は好適にはH、Cl又は C_1 — C_4 アルキルである。

30 【0106】 R_9 により表される $\text{R}_{10}-\text{O}-$ において、 R_{10} は好適には C_1 — C_{12} アルキル、最も好適には C_1 — C_6 アルキルである。 R_9 により表されるアルキルは好適には炭素原子1～6個、最も好適には1～4個を含む。 R_9 により表される $-\text{COOR}_{10}$ において、 R_{10} は好適には C_1 — C_{12} アルキル、最も好適には C_1 — C_6 アルキル、シクロペンチル又はシクロヘキシルである。 R_9 により表される $-\text{OCOR}_{10}$ において、 R_{10} は好適には C_1 — C_{12} アルキル、最も好適には C_1 — C_6 アルキル、フェニル又はベンジルである。

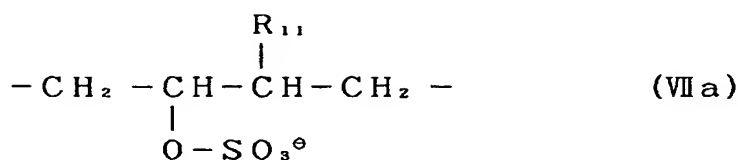
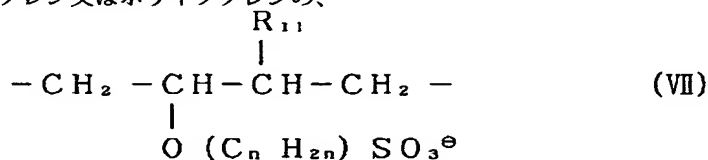
40 【0107】新規な配合物の好適な実施態様において、 R_7 はHであり、 R_8 はH、F、Cl、メチル又はエチルであり、そして R_9 はH、OH、F、Cl、CN、 C_1 — C_4 アルキル、 C_1 — C_6 アルコキシ、 $-\text{COO}-$ 、 C_1 — C_6 アルキル、 $-\text{OOC}-$ 、 C_1 — C_6 アルキル又はフェニルである。

【0108】特に好適な配合物は、 R_7 がHであり、 R_8 がH又はメチルであり、そして R_9 がH、OH、CN、メチル、 OCH_3 又は $-\text{COOCH}_3$ である式(VI)の構造単位を含むそれらである。

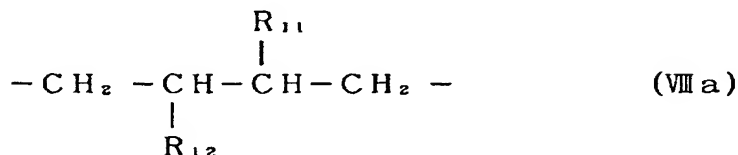
50 【0109】さらに特に好適な配合物は、式(V)及び/又は(Va)の構造単位20～60モル%、式 $-\text{CH}$

2-CH₂-で示される構造単位50~40モル%及び式-CH₂-CH(OH)-で示される構造単位0~50モル%を含み、これらのモル百分率の合計が100%となるそれらである。

【0110】新規な配合物のさらに好適な実施態様は、熱可塑性重合体が部分的にヒドロシル化された、ポリブタジエン、ポリクロロブレン又はポリイソブレンの、



【0113】で示される構造単位5~100モル%並びに式(VIII)及び/又は(VIIIa):



【0115】(式中、R₁₁は、それぞれ互いに独立して、H、OH又はClであり、そして基:-(C_nH_{2n})-は好適な意味を含めて上記と同義である)で示される構造単位0~95モル%を含む配合物である。

【0116】この配合物は、好適には式(VII)及び/又は(VIIa)の構造単位10~100モル%、最も好適には20~60モル%及び式(VIII)及び/又は(VIIIa)の構造単位90~0モル%、最も好適には80~40モル%を含む。R₁₁は好適にはH又はClであり、そしてR₁₂は好適にはHである。

硫酸化及び/又はスルホナトアルキル化されたものである。

【0111】新規な配合物の好適な実施態様は、熱可塑性重合体が式(VII)及び/又は(VIIa):

【0112】

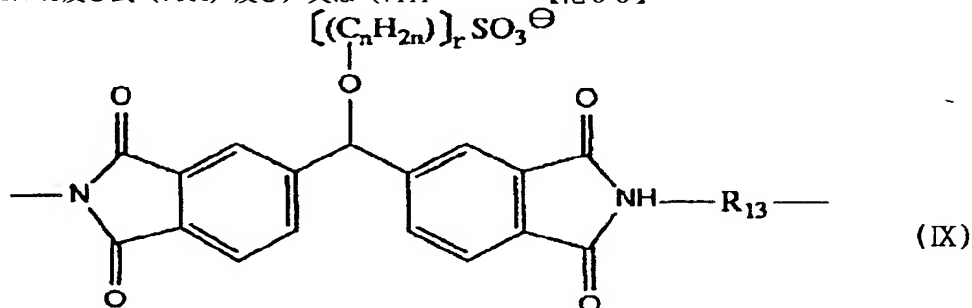
【化67】

【0114】
【化68】

【0117】新規な配合物の好適な実施態様において、熱可塑性重合体は、式(IX):

【0118】

【化69】

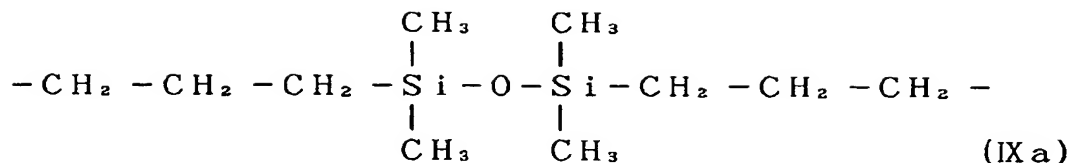


【0119】(式中、R₁₃は非置換であるか、又はC₁-C₆アルキル若しくはC₁-C₆アルコキシで置換された、C₆-C₁₂アリーレン又はC₅-C₈シクロアル

キレンであるか、あるいは式(IXa):

【0120】

【化70】

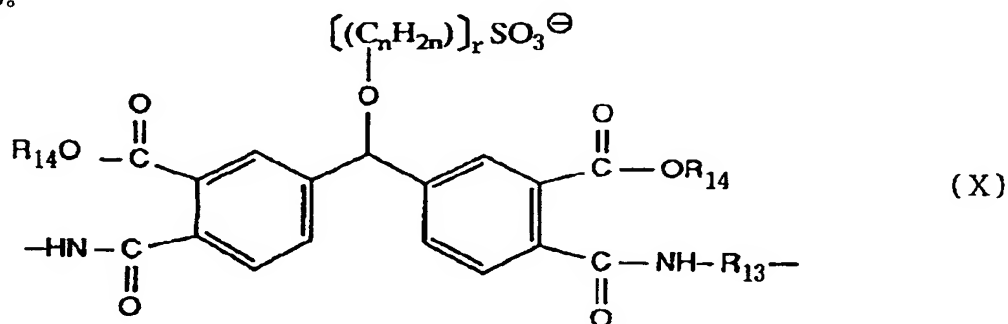


【0121】で示される基であり；rは0又は1であり；そして基： $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ は、好ましい意味を含めて上記と同義である）で示される構造単位を有する硫酸化及び／又はスルホナトアルキル化されたポリイミドである。

【0122】新規な配合物のさらに別の好適な実施態様において、熱可塑性重合体は、式（X）：

【0123】

【化71】

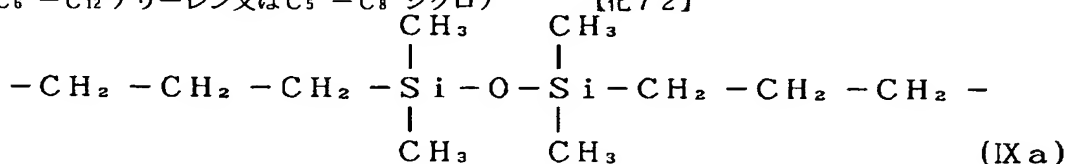


【0124】（式中、 R_{13} は、非置換であるか、又は $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキルもしくは $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルコキシで置換された、 $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ アリーレン又は $\text{C}_5 - \text{C}_8$ シクロア

ルキレンであるか、あるいは式（IXa）：

【0125】

【化72】



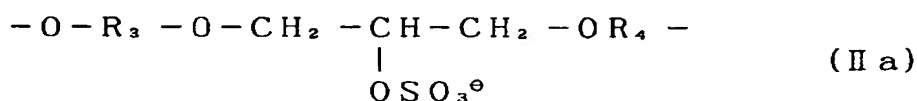
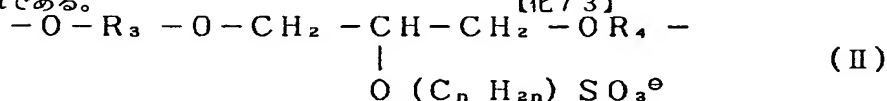
30

【0126】で示される基であり； R_{14} は $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ アルキルであり；そして基： $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ は、好ましい意味を含めて上記と同義である）で示される構造単位を有する硫酸化及び／又はスルホナトアルキル化されたポリ

【0127】非常に特に好適な配合物は、フィルム形成性熱可塑性重合体が、重付加物に基いて、（a）式（I）及び／又は（IIa）：

【0128】

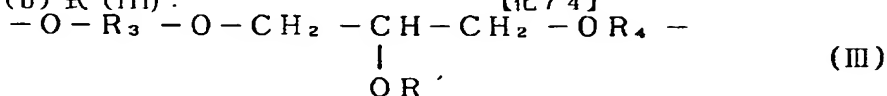
【化73】



【0129】で示される同一又は異なる構造単位100～50モル%及び（b）式（III）：

【0130】

【化74】



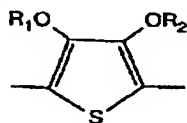
【0131】（上記式中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ互いに独立して、脂肪族又は芳香族ジオール基を含み、2

個のヒドロキシル基を欠くジオール基であり；そしてR¹はH、C₁ - C₂₀ アルキル、C₁ - C₂₀ アシル又はC₁ - C₂₀ 炭化水素基によりN-置換されたアミノカルボニルである）で示される同一又は異なる構造単位0~50モル%を含むそれである。この重合体は好適には式

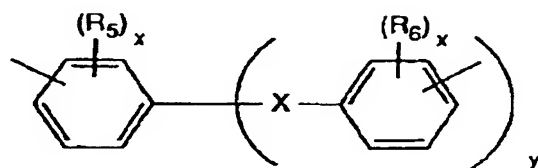
(II) 及び/又は (IIa) の構造単位60~100モル%、最も好適には60~90モル%及び式 (III) の構造単位40~0モル%、最も好適には40~10モル%を含む。R¹は好適にはHである。この配合物は、好適には酸化されたポリカチオン形態でかつ式 (I) :

【0132】

【化75】



(I)



(IV)

【0136】(式中、Xは直接結合、C₁ - C₄ アルキレン、C₂ - C₁₂ アルキリデン、C₅ - C₈ シクロアルキリデン、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-CO₂-、-N(C₁ - C₄ アルキル)-又は-Si(CH₃)₂-であり；R₅ 及びR₆ は、それぞれ互いに独立して、H、ハロゲン、C₁ - C₄ アルキル又はC₁ - C₄ アルコキシであり；xは1又は2であり；そしてyは0又は1である）で示される基であるそ

30

【0133】(式中、R₁ 及びR₂ は、それぞれ独立して、直鎖若しくは分岐のC₁ - C₆ アルキルであるか、又はR₁ とR₂ は、一緒になって、メチレン若しくは基：-CHR_a-CHR_b- (式中、R_a 及びR_b は、それぞれ独立して、H、メチル又はエチルであり、そして最も好適にはHである) で示されるくり返し構造単位

【0134】これらの配合物の好適な実施態様は、R₃ 及びR₄ が、それぞれ互いに独立して、式 (IV) :

【0135】

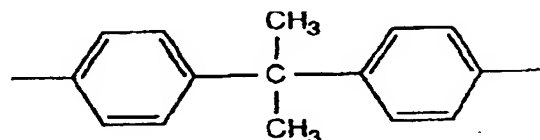
【化76】

【0137】Xは好適には直接結合、メチレン、エチレン、C₂ - C₆ アルキリデン、シクロヘキシリデン若しくはシクロペンチリデン又は-O-若しくは-S-である。R₅ 及びR₆ は、好適にはH又はメチルであり、そしてyは好適には1である。

【0138】R₃ 及びR₄ は、好適には式 (IVa) :

【0139】

【化77】

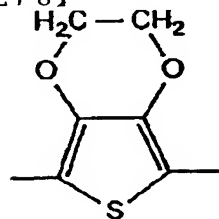


(IVa)

【0140】で示される基であり、最も好適には式 (Ia) :

【0141】

【化78】



(Ia)

【0142】で示される基に相当するポリチオフェンの構造単位である。

【0143】この配合物が硫酸化及び/又はスルホナト

50

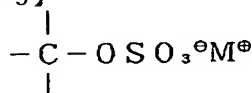
アルキル化されたアルコール基を含む熱可塑性重合体のポリアニオン的一种以上を含むならば、二種又は三種の混合物が好適である。

40

【0144】新規な配合物の成分b) のポリアニオンは公知であるか又はそれ自身公知の方法により得ることができる重合性の塩から誘導される。それらはくり返し構造単位に、式 (C) :

【0145】

【化79】

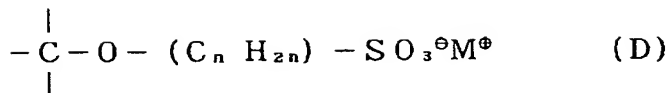


(C)

【0146】で示される硫酸化されたアルコール基及び

／又は式 (D) :

【0147】



【0148】(上記式中、 M^+ はアルカリ金属カチオン又はアンモニウムカチオンである)で示されるスルホナトアルキル化されたアルコール基を含む熱可塑性重合体である。

【0149】アンモニウムカチオンは、 NH_4^+ 、プロトン化された、第一級、第二級若しくは第三級アミン又は第四級アンモニウム若しくはピリジニウムであってよい。第一級アンモニウムは1~18個、好適には1~12個、さらに好適には1~6個の炭素原子を含んでいてよく、第二級アンモニウムは2~24個、好適には2~12個、最も好適には2~8個の炭素原子を含んでいてよく、第三級アンモニウムは3~30個、好適には3~18個、最も好適には3~12個の炭素原子を含んでいてよく、そして第四級アンモニウムは4~36個、好適には4~24個、最も好適には4~18個の炭素原子を含んでいてよい。

【0150】好適なポリマー性の塩は、 M^+ が Li^+ 、 Na^+ 若しくは K^+ 又は $R_{15} R_{16} R_{17} R_{18} N^+$ (式中、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} は、それぞれ互いに独立して、H、非置換又はヒドロキシル基で置換された、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、フェニル、($C_1 - C_{12}$ アルキル)フェニル、($C_1 - C_{12}$ アルキル)ベンジル、 $C_5 - C_7$ シクロアルキルもしくは($C_1 - C_{12}$ アルキル) $C_5 - C_7$ シクロアルキルであるか、あるいは R_{15} と R_{16} は、一緒にあって、テトラメチレン、ペンタメチレン又は3-オキサペンチレンであり、そして R_{17} 及び R_{18} は上記と同義である)であるそれらである。重合体の好適な態様は、 $R_{15} \sim R_{18}$ の少なくとも1個がHではないそれである。特に好適な重合体は、 $R_{15} \sim R_{17}$ が $C_1 - C_6$ アルキルであり、そして R_{18} がHであるそれらである。

【0151】アルキルとしての $R_{15} \sim R_{18}$ は、直鎖状又は分岐状であってよく、好適には1~12個、最も好適には1~6個の炭素原子を含む。そのようなアルキル基の代表例はメチル、エチル、 n -及び iso -プロピル、 n -、 iso -及び $tert$ -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル並びにオクタデシルである。

【0152】ヒドロキシアルキルとしての $R_{15} \sim R_{18}$ は、直鎖状又は分岐状であってよく、好適には2~18個、更に好適には2~12個、最も好適には2~6個の炭素原子を含む。代表例は1-ヒドロキシエト-2-イル、1-又は2-ヒドロキシープロポ-3-イル、1-ヒドロキシーブト-4-イル及び1-ヒドロキシーヘ

【化80】

キセ-6-イルである。

【0153】アルキルフェニル及びアルキルベンジルの代表例は、メチルフェニル、ジメチルフェニル、エチルフェニル、 n -又は iso -プロピルフェニル、 n -、 iso -又は $tert$ -ブチルフェニル、ヘキシルフェニル、オクチルフェニル、デシルフェニル、ドデシルフェニル及び相当するアルキル化ベンジル基である。

【0154】シクロアルキルとしての $R_{15} \sim R_{18}$ は、特にシクロペンチル又はシクロヘキシルである。

【0155】アルキルシクロアルキルとして定義された $R_{15} \sim R_{18}$ は、好適には($C_1 - C_{12}$ アルキル)シクロペンチル又は($C_1 - C_{12}$ アルキル)シクロヘキシル、代表的にはメチルシクロペンチル若しくはエチルシクロペンチル又はメチル-若しくはエチルシクロヘキシルである。

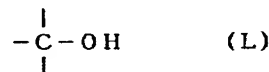
【0156】最も好適には、 $R_{15} \sim R_{18}$ は $C_1 - C_6$ アルキルであるか、又は $R_{15} \sim R_{17}$ は $C_1 - C_6$ アルキルであり、そして R_{18} はHである。

【0157】本発明の実施において用いられる適切なポリマー性の塩は、公知であるか、公知の標準的方法に従って製造することができる。用いられる重合体の形式及び工程条件に応じて、単量体のヒドロキシル基は慣用の保護基で保護されていてもよい。ヒドロキシル化重合体は文献に広く記載されているか、または公知の方法により得ることができる。

【0158】適切な熱可塑性のポリマー性の塩は、公知の方法で、くり返し構造単位中に式 (L) :

【0159】

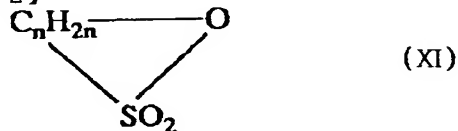
【化81】



【0160】で示される基を含む熱可塑性重合体と、硫酸化試薬(例えばピリジン・ SO_3)又は式 (XI) :

【0161】

【化82】

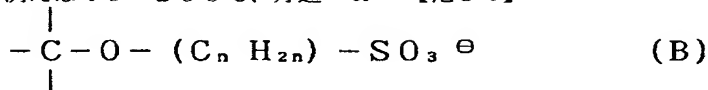


【0162】で示されるスルトンとを不活性溶媒及びアルカリ金属塩又はアミンの存在下で反応させ、次いでポリマー性の塩を単離することによって得ることができ

る。反応は初期には硫酸化試薬又はスルトンの当量より少ない量で、次いでさらに硫酸化試薬又はスルトンで反応させ硫酸基及びスルホナトアルキル基を含む重合体を得るよう段階的に行うことができる。

【0163】適当な不活性溶媒は、特に極性非プロトン性溶媒であって、その選択はヒドロキシル基を有する重合体の溶解度に主として支配される。溶媒は単独で又は少なくとも2種の溶媒の混合物として用いることができる。例はジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチレングリコール、ジメチレングリコール、ジメチルジエチレングリコール、ジエチルジエチレングリコール、ジメチルトリエチレングリコールのようなエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン及び1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-γ-ブチロラクタム、N-メチル-ε-カプロラクタム、N-メチルピロリドン、N-アセチルピロリドン、テトラメチル尿素及びヘキサメチルリン酸トリアミドのようなカルボン酸アミド類及びラクタム類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、トリメチレンスルホン及びテトラメチレンスルホンのようなスルホン類；N-メチルピロリジン；N-メチルピペリジン；N-メチルモルホリン；ならびにベンズニトリル、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン及びニトロベンゼン)のような置換ベンゼン類である。

【0164】反応温度は、例えば40~200℃、好適



【0171】(式中、基： $-(C_n H_{2n})-$ は、直鎖又は分岐の、炭素鎖中に炭素原子2~5個を含み、非置換であるか、又は C_1-C_4 アルコキシで置換された C_2-C_{12} アルキレンである)で示されるスルホナトアルキル化されたアルコール基を含むフィルム形成性熱可塑性重合体の塩の少なくとも1種の存在下に、式(1)のチオフェンを、電気化学的に重合し、次いで陽極から組成物を取り出すか；又は(b)該塩及び不活性溶媒の存在下に式(1)のチオフェンと酸化剤を反応させることにより製造される。

【0172】反応条件に応じて、この配合物は粉末又は薄膜で得ることができる。工程(b)は粉末の配合物の製造に用いるのが好都合であり、工程(a)は薄膜形態の材料の製造に用いるのが好都合である。

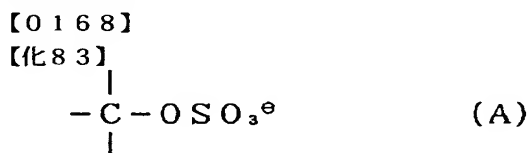
【0173】適当な酸化剤は、代表的には過酸化剤及び過硫酸塩、好適には $H_2 O_2$ 、 $K_2 S_2 O_8$ 及び(N

には60~150℃である。反応が完了したときは、非溶媒中、好都合には水中でポリマー性の塩を沈殿させ、濾過によって単離し、洗浄し、乾燥することができる。

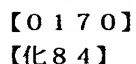
【0165】スルホナトアルキル化されたフェノキシ樹脂は、例えばベルギー国特許第847,353号明細書に記載されている。スルホナトアルキル化されたポリビニルアルコールは、とりわけヨーロッパ公開特許第0,099,631号明細書及びフランス国特許第1,584,814号明細書に記載されている。

【0166】硫酸化及び/又はスルホナトアルキル化されたヒドロキシル基を有する重合体の適切なポリマー性の塩は、熱可塑性特性を有する。それらのガラス転移温度は、出発重合体と比較して実質的に不変であり、それは、優れた引張強さ、曲げ強さ及び優れた柔軟度を含む機械的強さにより、区別される。驚くべきことに、それらはアルコキシ置換ポリチオフェンの導電性ポリカチオンのためのポリアニオンとして特に適切である。

【0167】新規な配合物は、それ自体公知の方法により、(a)水性有機溶液又は水性溶液中で、くり返し構造単位に式(A)：



【0169】で示される硫酸化されたアルコール基及び/又は式(B)：



$H_4)_2 S_2 O_8$ 並びに鉄(III)化合物及び銅(II)化合物、好適には $FeCl_3$ 及び $CuCl_2$ である。

【0174】電気分解は定電位的又は定電流的に実施することができる。適当な陽極材料は、例えば不活性金属(チタン、ニッケル、白金、鋼)若しくはITOガラス、又は例えばアルミニウム(ドイツ国公開特許第3,906,563号公報を参照のこと)のような不活性金属である。電流密度は、0.05~50mA/cm²、好適には0.05~20mA/cm²、最も好適には0.05~10mA/cm²であってよい。ブラシ電極も、また適当な陽極材料である。電気分解の間、陽極を対照電極に接続して酸化電位を制御することは非常に有用であり、それによりしばしば新規な組成物の所望の導電率を達成できることが見出された。対照電極の電位は、好都合には1.1~2ボルト、好適には1.3~1.6ボルトの範囲である。

【0175】ポリマー性の塩の濃度は、反応混合物に基いて0.05~1モル/l、好適には0.05~0.5モル/lであってよい。式(1)のチオフェンの濃度は、反応混合物の体積に基いて0.01~10体積%、好適には0.1~5体積%であってよい。

【0176】適当な有機溶媒は上述されている。好適な溶媒は、C₁~C₄ アルコキシで置換されていてもよい1~12個の炭素原子を有するアルコールを含むアルコール類である。そのような溶媒の代表例は、メタノール、エタノール、n-及びi s o-プロパノール、n-、i s o-及びt e r t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ジエチレングリコールのモノメチル又はモノエチルエーテルならびに1-メトキシプロパン-2-又は-3-オールである。さらに好適な溶媒は、プロピレンカーボナートのようなカルボキシラート類であり、それらは電気化学的重合に用いられる。

【0177】電極上への薄膜又は粉末状堆積物の形成は、電解条件、特に溶媒の選択により決定することができる。極性プロトン性溶媒単独又は極性溶媒との混合物中での電解は粉末の形成を促進する。

【0178】反応物が十分に可溶である場合には、水又は水性有機溶液中でも電気化学的重合が実施できる。付随して緩衝剤を用いることは好都合である。適切な緩衝剤は、1~6個、好適には1~4個の炭素原子を含んでもよい1~3個、好適には2又は3個のアルキル基をアンモニウム基中に有するアルキルアンモニウムホスファートが好都合である。適切な緩衝剤の例はトリメチルー、トリエチルー、トリーn-プロピルー及びトリーn-ブチルーアンモニウムホスファートである。それらがプロトン化された形態のカチオン交換体も、また適切な緩衝剤である。

【0179】反応混合物に、同時に陽極に堆積する他の物質、代表的にはアニオン性可塑剤又はアニオン性染料を加えることもできる。

【0180】電気分解が完了したときは、新規な配合物を、粉末状堆積物又は薄膜の形態で陽極から剥離し、水を用いた洗浄によって精製することができる。薄膜の厚さは、0.1μm~0.3cm、好適には0.5μm~0.1cm、さらに好適には0.5μm~500μm、最も好適には1μm~50μmであってよい。その厚さは実質的に電気分解の期間に依存する。

【0181】鉄(III)化合物による酸化は、代表的には-20~150℃、好適には20~100℃の温度で実施できる。適切な溶媒はポリマー性の塩の製造に関連して前述されている。鉄(III)化合物、例えば鉄塩が有機溶媒に溶解しない場合には、水溶性溶媒を水との混合物として用いることが好都合である。適切な水溶性溶媒は、C₁~C₁₂ アルカノール類、好適にはC₁~C₄ ア

ルカノール類であり、C₁~C₄ アルコキシで置換されていてもよい。アルコール類の例は上述されている。

【0182】適切な鉄(III)化合物は、代表的には鉄(III)の錯体もしくは錯塩又は好適にはHCl、HBr、HI、H₂SO₄、HClO₄、HNO₃、FSO₃H、CF₃SO₃H、酢酸及びプロピオン酸のような無機及び有機酸の鉄(III)塩である。ハロゲン化鉄(II)、特に塩化鉄(II)が好適である。Fe(III)塩に加えて、ペルオキソ二硫酸アンモニウム及びCu(III)塩のような他の酸化剤を用いてもよい。

【0183】化学酸化において、硫酸化及び/又はスルホナトアルキル化されたヒドロキシル基を含む構造単位80~100モル%を好適に含む硫酸化及び/又はスルホナトアルキル化熱可塑性重合体のナトリウム若しくはカリウム塩を用いることが好都合である。

【0184】化学的酸化法は、とりわけBull. Chem. Soc. Jpn., 62, 234~238(1989)に記載されている。反応は急速に進行し、所望の生成物は黒色粉末又は樹脂の形態で得ることができ、これを濾過により単離し、水で洗浄することができる。化学酸化の場合においては、新規な配合物は酸化剤のアニオンを含んでよい。イオン性塩化物が存在する場合は、粉末をクロロスルホン酸で処理し、次いで水で洗浄することによってイオン性塩化物を除去することができる。粉末粒子の粒径は、代表的には1~10μmである。

【0185】新規な配合物は、自由に流動する導電性の黒色粉末又は薄膜であって、約200℃まで又はそれ以上のガラス転移温度を有し、熱可塑性特性を有し、加圧下での射出成形を含む公知の成形法に従って、いかなる三次元的形状の成形品をも製造することができる。薄膜も延伸法、代表的には深絞り法に従って製造することができる。新規な配合物から製造される薄膜の機械的特性は、ガラス転移温度の領域での延伸によって、更に改善することができる。本発明のさらなる目的は、導電性の成形品、電磁場の遮蔽又は電極として使用できる、棒、板、箱及びその他の成形物部品の製造においての新規な配合物の用途にも関する。

【0186】新規な配合物は、成形材料として粉末の形態で用いることができる。この成形材料は、低温で加工して、多孔性であり得る焼結された物品を形成させることができる。高圧及び高温、好都合には分解温度未満からガラス転移温度の領域までの温度、好適には60~150℃の温度を用いたときは、この成形材料は、驚くほど易流動性である。そのような加工条件においては、曲げ強さ、破壊強さ、引張強さ、柔軟性及び靱性を含む滑らかな表面及び良好な機械的特性を有する圧縮成形品が得られる。

【0187】新規な配合物から製造される成形物品は、通常0.1S/cmより大きい優れた導電率を有する。この導電率は、成形物品を焼き戻すことにより、成形工程の

10

20

30

40

50

際の圧力及び／又は温度により又は薄膜を延伸することにより促進することができる。室温からガラス転移温度の領域で薄膜を延伸したときは、導電率は驚異的に上昇する。新規な配合物は価値ある機械的特性も有する。

【0188】新規な配合物から製造される成形物品及び薄膜は、とりわけ導電体、電極、電池の陰極、電磁遮蔽材、導電性ロッド、センサ、帯電防止性包装材、導電性封止材、コンデンサの電荷担体、エレクトロクロミック材料又はIR吸収材として用いることができる。

【0189】粉末配合物は導電性充填材として、代表的には重合体に基いて0.1～90重量%、好適には5～80重量%の量で重合体に組み込むことができる。例えば熱硬化性プラスチック、熱可塑性プラスチック及び構造的に架橋結合された重合体の分野からの適当なプラスチック、混合方法ならびに例えば加工用助剤、他の充填材、染料及び安定剤を使用することは、当業者にはよく知られている。これらの充填されたプラスチックから製造した成形物品は、導電性充填材の量により、例えば導電体として又は電磁場を遮蔽するための部品として用いることができる。本発明の更に他の目的は、天然及び合成重合体用充填材としての新規な粉末配合物の用途にも関する。

【0190】また、本発明は、(a)熱可塑性、熱硬化性又は構造的に架橋結合された重合体、及びそれに組込まれた(b)新規な粉末状組成物から得られた導電性の微粒子充填材、からなる配合物にも関する。

【0191】成分(b)の量は、成分(a)に基いて0.1～90重量%、好適には5～80重量%である。この量が約20重量%までの場合は、例えば材料に帯電防止性を与え、電場の遮蔽のために適した導電率が得られる。加える量が20重量%を超え、好ましくは30重量%以上の場合、高い導電率及び導電体、とりわけに導電体としての用途に適した成形物品が得られる。

【0192】適当なプラスチックは、例えば下記のプラスチックである。

【0193】1. モノー及びジオーレフィンの重合体、例えばポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリブテン-1、ポリメチルペンテン-1、ポリイソブレン又はポリブタジエン及び例えばシクロペンテン又はノルボルネンなどのシクロオレフィンの重合体；また、ポリエチレン（任意に架橋結合されていてもよい）、例えば高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)。

【0194】2. 前項1に記載の重合体の混合物、例えばポリプロピレンとポリイソブチレンとの混合物、ポリプロピレンとポリエチレンとの混合物（例えばPP/HDPE、PP/LDPE）及び異なる形式のポリエチレンの混合物（例えばLDPE/HDPE）。

【0195】3. モノー及びジオーレフィン相互又はそれらと、例えば、エチレン/プロピレン共重合体、線状

低密度ポリエチレン(LLDPE)及び低密度ポリエチレン(LDPE)との混合物などのビニル単量体との共重合体、プロピレン/ブテン-1共重合体、プロピレン/イソブチレン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体、エチレン/メチルペンテン共重合体、エチレン/ヘプテン共重合体、エチレン/オクテン共重合体、プロピレン/ブタジエン共重合体、イソブチレン/イソブレン共重合体、エチレン/アクリル酸アルキル共重合体、エチレン/メタクリル酸アルキル共重合体、エチレン/酢酸ビニル又はエチレン/アクリル酸共重合体及びそれらの塩(イオノマー)ならびにエチレンとプロピレン及びジエン、例えばヘキサジエン、ジシクロペンタジエンもしくはエチリデンノルボルネンとのターポリマー、更にはこのような重合体相互の、及びそれらと前項1に記載の重合体との混合物、例えばポリプロピレン/エチレン-プロピレン共重合体、LDPE/エチレン/酢酸ビニル共重合体、LDPE/エチレン/アクリル酸共重合体、LLDPE/エチレン/酢酸ビニル共重合体、ならびにLLDPE/エチレン/アクリル酸共重合体。

【0196】3a. 水素化して改質したものを含む（例えば炭素原子数5～9の）炭化水素樹脂（例えば粘性付与剤樹脂）。

【0197】4. ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(α-メチルスチレン)。

【0198】5. スチレン又はα-メチルスチレンとジエン又はアクリル系誘導体との共重合体、例えばスチレン/ブタジエン、スチレン/アクリロニトリル、スチレン/メタクリル酸アルキル、スチレン/ブタジエン/アクリル酸アルキル、スチレン/無水マレイン酸、スチレン/アクリロニトリル/アクリル酸メチル；スチレン共重合体及び他の重合体、例えばポリアクリレート、ジエン重合体又はエチレン/プロピレン/ジエンターポリマーなどを含む耐衝撃性の混合物；スチレンのブロック共重合体、例えばスチレン/ブタジエン/スチレン、スチレン/イソブレン/スチレン、スチレン/エチレン/ブチレン/スチレン又はスチレン/エチレン/プロピレン/スチレンなど。

【0199】6. スチレン又はα-メチルスチレンのグラフト共重合体、例えばポリブタジエンに対するスチレン、ポリブタジエン/スチレン又はポリブタジエン/アクリロニトリル共重合体に対するスチレン、ポリブタジエンに対するスチレン及びアクリロニトリル（又はメタクリロニトリル）；ポリブタジエンに対するスチレン、アクリロニトリル及びメタクリル酸メチル；ポリブタジエンに対するスチレン及び無水マレイン酸；ポリブタジエンに対するスチレン、アクリロニトリル及び無水マレイン酸又はマレイン酸イミド；ポリブタジエンに対するスチレン及びマレイン酸イミド、ポリブタジエンに対するスチレン及びアクリル酸アルキル又はメタクリル酸ア

ルキル、エチレン／プロピレン／ジエンターポリマーに対するスチレン及びアクリロニトリル、ポリアクリル酸アルキル又はポリメタクリル酸アルキルに対するスチレン及びアクリロニトリル、アクリレート／ブタジエン共重合体に対するスチレン及びアクリロニトリル、ならびに前項5に列挙した共重合体とのそれらの、例えばABS、MBS、ASA又はAES重合体として知られる混合物。

【0200】7. 含ハロゲン重合体、例えばポリクロロブレン、塩素化ゴム、塩素化又はクロロスルホン化ポリエチレン、エチレンと塩素化エチレンとの共重合体、エピクロロヒドリンのホモポリマー及び共重合体、特に含ハロゲンビニル化合物の重合体、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン；ならびにそれらの共重合体、例えば塩化ビニル／塩化ビニリデン、塩化ビニル／酢酸ビニル又は塩化ビニリデン／酢酸ビニル。

【0201】8. α 、 β -不飽和酸及びそれらの誘導体から誘導される重合体、例えばポリアクリレート及びポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ならびにポリ

アクリロニトリル。
【0202】9. 前項8に記載の単量体相互又はそれらと他の不飽和単量体との共重合体、例えばアクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／アクリル酸アルキル共重合体、アクリロニトリル／アクリル酸アルコキシアルキル共重合体、アクリロニトリル／ハロゲン化ビニル共重合体又はアクリロニトリル／メタクリル酸アルキル／ブタジエンターポリマー。

【0203】10. 不飽和アルコール及びアミン又はそれらのアシル誘導体もしくはアセタールから誘導された重合体、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリフタル酸アリル、ポリアリルメラミン；ならびにそれらと前項1に記載のオレフィンとの共重合体。

【0204】11. 環状エーテルの単独重合体及び共重合体、例えばポリアルキレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はそれらとビスグリシジルエーテルとの共重合体。

【0205】12. ポリアセタール、例えばポリオキシメチレン、及び、例えばエチレンオキシドのようなモノマーを含むポリオキシメチレン；熱可塑性ポリウレタン、アクリレート又はMBSで改質したポリアセタール。

【0206】13. ポリフェニレンオキシド及びポリフェニレンサルファイド、ならびにそれらとスチレン重合体又はポリアミドとの混合物。

【0207】14. 一方がヒドロキシル末端基を有する、ポリエーテル、ポリエステル又はポリブタジエン、他方が脂肪族又は芳香族ポリイソシアネート又はそれら

の前駆体から誘導されるポリウレタン。

【0208】15. ジアミンとジカルボン酸及び／又はアミノカルボン酸もしくは対応するラクタムから誘導されるポリアミド及び共重合ポリアミド、例えばポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド6／6、6／10、6／9、6／12又は4／6、ポリアミド11、ポリアミド12、 m -キシレンジアミンとアジピン酸の縮合によって得られた芳香族ポリアミド；ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸及び／又はテレフタル酸ならびに適切な場合に改質物質としてのエラストマーから製造されたポリアミド、例えばポリ2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド及びポリ m -フェニレンイソフタルアミド；前述のポリアミドと、ポリオレフィン、オレフィン共重合体、イオノマー又は化学的に結合もしくはグラフト共重合させたエラストマーとのブロック共重合体；又は該ポリアミドと、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールもしくはポリテトラメチレングリコールのようなポリエーテルとのブロック共重合体；また、EPDMもしくはABSで改質したポリアミド又は共重合ポリアミド；更には、加工中に縮合させたポリアミド（RIMポリアミド系）。

【0209】16. ポリ尿素、ポリイミド、ポリアミド-イミド、及びポリベンズイミダゾール。

【0210】17. ジカルボン酸とジアルコール及び／又はヒドロキシカルボン酸もしくは対応するラクトンから誘導されるポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1, 4-ジメチロールシクロヘキサントテレフタレート、ポリヒドロキシベンゾエート、及びヒドロキシル末端基を有するポリエーテルから誘導されるブロック共重合ポリエーテルエステル；また、ポリカーボネート又はMBSで改質したポリエステル。

【0211】18. ポリカーボネート及びポリエステルカーボネート。

【0212】19. ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリエーテルケトン。

【0213】20. 一方のアルデヒド及び他方のフェノール、尿素及びメラミンから誘導されて架橋結合された重合体、例えばフェノール／ホルムアルデヒド、尿素／ホルムアルデヒド及びメラミン／ホルムアルデヒド樹脂。

【0214】21. 乾性及び不乾性のアルキド樹脂。

【0215】22. 飽和及び不飽和ジカルボン酸と多価アルコールならびに架橋剤としてのビニル化合物との共重合ポリエステルから誘導される不飽和ポリエステル樹脂、及びハロゲンを含む低燃性のそれらの改質物。

【0216】23. 例えばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート又はポリエステルアクリレートのような置換アクリル酸エステルから誘導された架橋結合性アクリル樹脂。

【0217】24. メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネートもしくはエポキシ樹脂で架橋結合されたアルキド樹脂、ポリエステル樹脂又はアクリレート樹脂。

【0218】25. ポリエポキシド、例えばビスグリシジルエーテル又は脂環式ジエポキシドから誘導された架橋結合されたエポキシ樹脂。

【0219】26. 天然重合体、例えばセルロース、天然ゴム、ゼラチン及び重合同族体の方法で化学的に改質したそれらの誘導体、例えば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース及び酪酸セルロース、又はセルロースエーテル、例えばメチルセルロース；ならびにコロホニー樹脂及びそれらの誘導体。

【0220】27. 前述の重合体の混合物（ポリブレンド）、例えばPP/EPDM、ポリアミド/EPDMもしくはABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/アクリレート、POM/熱可塑性PUR、PC/熱可塑性PUR、POM/アクリレート、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA6.6及び共重合体、PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO。

【0221】さらに、加工特性、機械的、電気的及び熱的特性、表面特性ならびに光安定性を改善する添加剤を新規な配合物に混合することができる。そのような添加剤の例は、微粒子充填材、充填材、補強用充填材、可塑剤、潤滑剤及び離型剤、付着促進剤、酸化防止剤、熱及び光安定剤並びに色素及び染料である。

【0222】新規な配合物はプラスチック技術で公知の方法に従い、好都合には製造の前又は後に導電性微粒子充填材を重合体に混合し、重合体を可塑化し、カレンダー加工、捏和、押出しまたは射出成形により充填材と混合して顆粒又は成形物品を製造することができる。また、重合体粉末と充填材とを乾燥状態で混合し、次いで混合物を成形するか、又は重合体の溶液に充填材を懸濁し、続いて溶媒を除去し、次いで加工操作を行うこともできる。

【0223】熱硬化性プラスチック及び構造的に架橋結合された重合体の場合、微粒子充填材を、好都合には成形、硬化又は架橋結合の前に添加し、代表的には樹脂成分と充填材とを一緒に混合することにより、あらかじめ一つの成分に組み込むこともできる。

【0224】新規な配合物は、既述の目的のためのいかなる形態、薄膜、箔、帯、繊維、板、半製品、成形物品及びケーシングハウジングを含むあらゆる種類の熱伝導性成形品の製造のための有用な成形品材料である。プラスチック加工に慣用的に用いられる技術、代表的にはカ

レンダー加工、射出成形、圧縮成形、押出し成形、深絞り成形及び焼結の方法を用いることができる。

【0225】導電性微粒子充填材は、特に加圧下及び上昇させた温度で加工する場合には、熱可塑的に成形することできる。したがって、そのような加工法は、一般的にはより高い導電率がそれによって達成できることから好適である。硫酸化及び／又はアルキルスルホン化されたポリアニオンの選択によって、基本重合体との相溶性は影響される。官能基、代表的にはヒドロキシル基を有するポリアニオンを、相当する基本重合体（例えばエポキシ樹脂）との架橋結合に導くことができる。成形品は良好な機械的特性とともに、長寿命の導電率を有するが、それは、一般に少なくとも0.01S/cmである。導電率は、それに続く成形品の焼き戻しによって高めることができる。

【0226】本発明のさらに別の目的は、導電性成形品の製造のための新規な配合物の用途にも関する。

【0227】

【実施例】下記の実施例は本発明をさらに詳細に説明するものである。導電率は四点法に従って測定した。引張強さはDIN53455に従って測定し、ガラス転移温度（ T_g ）は走査型示差熱分析法に従って測定した。硫酸化熱可塑性重合体は米国特許5,061,401号明細書に記載された方法により製造した。

【0228】実施例1：定電流制御重合

ポリ（ β -ヒドロキシエーテル）のトリ- n -ブチルアンモニウム塩2g（3.6mmol）〔該ポリ（ β -ヒドロキシエーテル）は、ビスフェノールAとビスフェノールAのジグリシジルエーテルとの重付加により製造され、30モル%が部分的に硫酸化されており、平均分子量28000ダルトンである〕及び3,4-エチレンジオキシチオフェン（EDT）0.2ml（0.75容量%）をプロピレンカーボネート30mlに室温で溶解し、この溶液を電解セルに移し、不活性ガスで満たした。このセルに微細なスチール電極（面積5cm²）を取り付けた。電解溶液の均一な混合を保証するために回転陽極を用いた。ガス状副生物の除去を保証するために網形態の陰極を用いた。電解重合の酸化電位を制御するために対照電極Ag/AgClを陽極に接続した。堆積した薄膜を陽極から機械的に剥がし、アセトニトリル中で1時間還流下に抽出し、50℃で高真空下に乾燥した。反応条件、異なる電流密度での導電率、電極電位（ E_{pot} W/C E）、対照電位（ E_{pot} W/Ref）及び電解時間を第1表に示した。

【0229】

【表1】

第1表

電流密度 (mA/cm ²)	E _{pot} W/CE (V)	E _{pot} W/Ref (V)	t(h)	σ (S/cm)
0.1	3.1	1.5 ~1.6	2.5	70
0.2	3.14	1.2	1.5	27
0.06	2.85	1.01	16	6

10

【0230】実施例2：硫酸化フェノキシ樹脂（硫酸化度25モル%）の0.05mol/l及び3,4-エチレンジオキシチオフェン6.8g(5ml)をプロピレン200ml及び水2mlに溶解し、この溶液を電解セルに移し、不活性ガスで満たした。このセルに微細なスチール電極を取り付けた。このセルに3.6C/cm²の電流を流すと、陽極上に70μmの薄膜が堆積した。この薄膜を精製し、実施例1と同様に乾燥した。薄膜の導電率は104S/cmであった。

【0231】実施例3：硫酸化フェノキシ樹脂（硫酸化度25モル%）(0.05mol/l)6gの溶液及び3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDT)0.48mol/lをプロピレン100ml及び水1mlに溶解し、この溶液を電解セルに移し、不活性ガスで満たした。このセルに微細なスチール電極を取り付けた。このセルに7.2C/cm²の電流を流すと、陽極上に110μmの薄膜が堆積した。この薄膜を精製し、実施例1と同様に乾燥した。薄膜の導電率は200S/cmであった。

【0232】実施例4：溶媒としてγ-ブチロラクトンを用いた以外は実施例3と同様に実施した。薄膜の導電率は280S/cmであった。

【0233】実施例5：構造単位2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンからなる硫酸化フェノキシ樹脂（硫酸化度23モル%）の0.05mol/l溶液及び3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDT)6gをプロピレン100ml及び水1mlに溶解し、この溶液を電解セルに移し、不活性ガスで満たした。このセルに微細なスチール電極を取り付けた。このセルに7.2C/cm²の電流を流すと、陽極上に110μmの薄膜が堆積した。この薄膜を精製し、実施例1と同様に乾燥した。薄膜の導電率は350S/cmであった。

【0234】実施例6：定電位制御重合

ポリ(β-ヒドロキシエーテル)のトリ-*n*-ブチルアンモニウム塩0.35g〔該ポリ(β-ヒドロキシエーテル)は、ビスフェノールAとビスフェノールAのジグリシジルエーテルとの重付加により製造され、30モル%が部分的に硫酸化されており、平均分子量28000ダルトンである〕及び3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDT)0.2ml(0.75容量%)をプロピレンカーボナート30mlに室温で溶解した。この溶液を不

活性ガス雰囲気下に実施例1と同様に電解セルに移した。このEDTの陽極重合を、回転陽極に対する対照電極Ag/AgClに対し電位1.5ボルトの定電位反応制御により制御した。電流密度は1.2mA/cm²、作用電極と対極電極との間の最大電位は9ボルトであった。35分後に36μmの薄膜が堆積した。この薄膜を精製し、実施例1と同様に乾燥した。薄膜の導電率は115S/cmであった。

【0235】実施例7：定電位制御重合

ヒドロキシル化シス-ポリブタジエンのトリ-*n*-ブチルアンモニウム塩0.35g〔該シス-ポリブタジエンは、33モル%がヒドロキシル化され、ついで部分的に硫酸化されている(米国特許5,061,401号の実施例7に従い製造されたM_w300000)〕及びEDT0.2ml(0.75容量%)をプロピレンカーボナート30mlに室温で溶解した。次いで以下の条件で実施例2に従い薄膜を調製した。E_{pot}(W/ref):1.5ボルト、電流密度:1.6mA/cm²、E_{pot}(W/CE):7ボルト、時間:50分。57μmの薄膜の導電率は130S/cmであった。

【0236】実施例8：定電位制御重合

ポリビニルアルコールのトリ-*n*-ブチルアンモニウム塩0.35g〔該ポリビニルアルコールは、77モル%が部分的に硫酸化されている〕及びEDT0.2ml(0.75容量%)をプロピレンカーボナート30mlに溶解した。次いで実施例2に従いこの溶液を電解した。E_{pot}(W/ref):1.5ボルト、電流密度:2mA/cm²、E_{pot}(W/CE):8.5ボルト、時間:40分。30μmの薄膜の導電率は60S/cmであった。

【0237】実施例9：ビニルフェノールとスチレンの共重合体(1:0.79)のトリ-*n*-ブチルアンモニウム塩の溶液〔該共重合体は平均分子量3600であり、77モル%が部分的に硫酸化されている〕及び3,4-エチレンジオキシチオフェン10mlをプロピレンカーボナート30mlに溶解し、アルゴンで満たし、この溶液を電解セルへ移した。電流密度2.0mA/cm²において、約140μmの薄膜が陽極上に堆積した。堆積した薄膜を機械的に剥がし、エタノールで洗浄し、50℃で高真空下に乾燥した。この黒色薄膜の導電率は51.4S/cm、引っ張り強度は68MPa、破

断伸びは室温で12%及び100℃で128%であった。

【0238】実施例10：機械的及び熱可塑性特性
EDT及び部分的に硫酸化したポリ(β-ヒドロキシエーテル)〔該ポリ(β-ヒドロキシエーテル)は、ビスフェノールAとビスフェノールAのジグリシジルエーテルとから得られ、平均分子量28000を有している〕から、実施例2に従い調製された、ポリ(β-ヒドロキ

第2表：室温(RT)及び100℃での硫酸化度φに依存する
ポリアニオンの薄膜の伸び(Δl/l。)

φ (n/n+m)	σ° (S/cm)	Δl/l。 RT%	σ¹ (S/cm)	Δl/l。 100℃%	σ² (S/cm)
1	100	14.5	135	11	126
0.81	115	27	145	41	137
0.72	97	39	120	99	225
0.63	57	55	145	88	212
0.305	36	60	67	85	72
0.235	30	120	30	100	62

σ°：未延伸薄膜の導電率

σ¹：室温で延伸した薄膜の導電率

σ²：100℃で延伸した薄膜の導電率

【0240】実施例11：EDTの化学的重合
ポリ(β-ヒドロキシエーテル)ナトリウム塩1g
(2.6mmol)〔該ポリ(β-ヒドロキシエーテル)は、ビスフェノールAとビスフェノールAのジグリシジルエーテルから得られ、100モル%硫酸化されており、平均分子量28000を有している〕を溶媒30mlに溶解した。EDT1.14g(8.07mmol)を添加した後、水5ml中のFeCl₃ 3.06gを100℃で

30

シエーテル)の硫酸化度φ(=n/n+m)に依存する薄膜の機械的延伸性を、小型材料試験機(Polymer Laboratories製)により測定した。薄膜の弾性率は硫酸化度φの関数として0.3~0.9GPaで変化した。延伸薄膜の導電率を4点法により延伸の方向に測定した。結果を第2表に示した。

【0239】

【表2】

滴下した(第3表のH)。短時間の後に溶液は黒色化した。沈殿した粉末を濾過により単離し、水でくり返し洗浄し、真空下に乾燥した。個々の項目は第3表に示した。圧縮ペレットの導電率は4点法で測定した。第3表の実施例A~Gの配合物は実質的に同様な方法で得た。

【0241】

【表3】

第3表: EDTの化学的重合

	酸化剤	溶媒	温度 (°C)	時間	形態	σ (S/cm)
A	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	(a)	10	3d	粉末	0.11
B	//	(b)	150	5h	//	0.01
C	//	(a)	100	5h	可塑性材料	8×10^{-8}
D	FeCl_3	(c)	10	1d	粉末	2×10^{-9}
E	//	(c)	10	3d	//	3×10^{-6}
F	//	(a)	10	2d	//	3×10^{-4}
G	//	(a)	100	5h	可塑性材料	0.13
H	//	(d)	100	5h	粉末	1.82

(a) : メトキシエタノール/水 (1 : 1)

(b) : ベンゾニトリル

(c) : メトキシエタノール

(d) : メトキシエタノール/水 (1 : 6)

フロントページの続き

(72)発明者 ユルゲン フィンテル
 ドイツ連邦共和国 7800 フライブルク
 ツァジウスシュトラッセ 100

(72)発明者 ハルトムート ブライエル
 ドイツ連邦共和国 7800 フライブルク
 ドルフシュトラッセ 16
 (72)発明者 パトリス ビュジャール
 スイス国 1784 クールテパン グランド
 ーフィン (番地なし)